



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 46 024 A 1**

⑥1 Int. Cl.7:
C 08 L 21/00
C 08 L 23/26

②1 Aktenzeichen: 100 46 024.0
②2 Anmeldetag: 18. 9. 2000
④3 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 100 46 024 A 1

③0 Unionspriorität:

| | | |
|-----------|--------------|----|
| 11-262705 | 16. 09. 1999 | JP |
| 00-107642 | 10. 04. 2000 | JP |
| 00-244223 | 11. 08. 2000 | JP |

⑦1 Anmelder:

The Yokohama Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

⑦2 Erfinder:

Chino, Keisuke, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Ikawa,
Masahiro, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Natori,
Junichiro, Hiratsuka, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Thermoreversibel vernetzbares Elastomer und seine Zusammensetzung

⑤7 Ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer, eine dieses enthaltende Zusammensetzung, ein kautschukgebundener Körper und eine den kautschukgebundenen Körper enthaltende Kautschukstruktur sind offenbart. Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer weist eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil auf. Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer kann bei Raumtemperatur eine stabile vernetzte Struktur mit Kautschukplastizität bilden und zeigt ausreichende Schmelzfließfähigkeit bei der Formtemperatur eines allgemeinen thermoplastischen Harzes, und geht wiederholt eine Vernetzungsbildung und Vernetzungsdissoziierung ein.

DE 100 46 024 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer, das dazu fähig ist, reversibel eine Dissoziation und Bildung einer vernetzten Struktur durch Temperaturänderung zu bewirken, und eine Zusammensetzung davon.

Verschiedene Untersuchungen wurden bislang zur Verbesserung der Wiederverwendungseigenschaft, Energiespareigenschaft, Verarbeitbarkeit, verschiedenen Eigenschaften und dgl. von Elastomeren durchgeführt.

In thermoplastischen Elastomeren wird eine physikalische Vernetzung genutzt, verglichen mit herkömmlich vulkanisierten Kautschuken mit stabiler dreidimensionaler Netzwerkstruktur, in der polymere Substanz und Vulkanisationsmittel kovalent gebunden sind. Die thermoplastischen Elastomere erfordern keine komplizierten Vulkanisations/Form-Schritte, einschließlich Vorformen, und können leicht geformt und durch Wärmeschmelzen als thermoplastische Harze verarbeitet werden. Das thermoplastische Elastomer ist ein verbessertes Produkt in Bezug auf Wiederverwendungseigenschaft, Energieeinsparung und Verarbeitbarkeit, verglichen mit herkömmlichen Elastomeren.

Ein typisches Beispiel eines solchen herkömmlich bekannten thermoplastischen Elastomers ist ein Elastomer, das einen Harzbestandteil und einen Kautschukbestandteil enthält, in dem ein Feinkristallharzbestandteil sich in eine eingeschränkte Phase (hartes Segment) umwandelt, das die Rolle der Vernetzungstelle in einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur spielt, wobei die plastische Verformung eines Kautschukbestandteils (weiches Segment) verhindert wird. Die plastische Verformung wird durch Erweichen oder Schmelzen des Harzbestandteils durch Temperaturerhöhung bewirkt. Beispiele eines solchen thermoplastischen Elastomers, das einen Harzbestandteil und einen Kautschukbestandteil enthält, schließen Blockcopolymere, wie Styrol-Butadien-Blockcopolymer oder Isoprenmultiblockcopolymer, und Harz/Kautschuk-Gemische aus Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM) ein. Weiter sind Elastomere, in denen ein Kautschukbestandteil (EPDM) im Harz/Kautschuk-Gemisch mittels eines Peroxids oder dgl. vernetzt ist, ebenfalls bekannt.

Das vorstehend beschriebene herkömmliche thermoplastische Elastomer enthält einen Harzbestandteil, der eine eingeschränkte Phase bildet, und es ist unvermeidbar, dass die Kautschukelastizität, verglichen mit herkömmlich vulkanisiertem Kautschuk, abnimmt. Aus diesem Grund kann man, wenn ein Elastomer entwickelt wird, das reversibel fließfähig durch Temperaturänderung gewährleistet, d. h. ein Elastomer, das bei Raumtemperatur vernetzt, aber durch Aufhebung der Vernetzung bei Erwärmen fließfähig wird und diese Umwandlung viele Male reversibel durchführen kann, auch wenn ein Harzbestandteil zum Bilden einer eingeschränkten Phase nicht enthalten ist, einen kautschukelastischen Körper durch einfaches Wärmeformen und Verarbeitung ohne Durchführen komplizierter Schritte des Knetens, Vorformens, Vulkanisierens und dgl., die herkömmlich erforderlich sind, erhalten, und sein industrieller Nutzwert ist sehr hoch. Weiter ist ein solches Elastomer bezüglich der Wiederverwendungseigenschaft sehr bevorzugt.

Es ist bekannt, verschiedene Verknüpfungsreaktionen als Verfahren zum Modifizieren thermoplastischer Harze zu verwenden.

Zum Beispiel schlägt JP-A-6-57062 eine Zusammensetzung vor, die ein mit einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid pfropfmodifiziertes Polyolefin und einen mehrwertigen Alkohol umfasst. Dort ist beschrieben, dass die Zusammensetzung wiederverwendet werden kann.

JP-A-11-106578 offenbart eine ähnliche Zusammensetzung.

Weiter schlägt JP-A-60-179479 eine Klebstoffzusammensetzung vor, die durch Umsetzung von Divinylether mit einem Copolymer, hergestellt durch Copolymerisation eines Olefins und einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, erhalten wird. Dort ist offenbart, dass die Haftfähigkeit der Klebstoffzusammensetzung durch die Thermoreversibilität der Vernetzung weiter verbessert ist.

JP-A-11-35675 schlägt ein Harz vor, erhalten durch Additionsreaktion einer Verbindung mit einem Alkenyletherrest und einer Verbindung mit einer Carboxylgruppe in Gegenwart eines speziellen Katalysators. Dort ist offenbart, dass das Harz gute physikalische Eigenschaften und ausgezeichnete Wiederverwendungseigenschaften aufweist.

Weiter ist in Angew. Chem., 59A, 257 (1947) ein Harz offenbart, das eine Reaktion zwischen Isocyanat und Phenol nutzt, ein Harz unter Verwendung einer Reaktion zwischen Azlacton und Phenol ist in Macromolecules, 24, 6809 (1991) offenbart und ein Harz unter Verwendung einer Reaktion zum Bilden eines Nitrosodimers ist in U.S.-Patent Nr. 4,168,882 offenbart.

Die Bildung einer Vernetzung durch eine reversible Reaktion in einem Harzpolymer ist als herkömmliches Verfahren bekannt, aber es ist im Allgemeinen sehr schwierig, eine solche vernetzte Stelle in ein Elastomer einzuführen. Es wurde auch erwartet, dass geringe Verstärkungswirkung durch geringe Kristallinität es schwierig macht, ausreichende Festigkeit für praktische Verwendung zu gewährleisten, selbst wenn eine solche vernetzte Stelle eingeführt werden kann. Daher ist ein Elastomer, das irgendeine vorstehend erwähnte Reaktion verwendet und praktisch verwendet werden kann, noch nicht bekannt.

Weiter schlägt JP-A-63-69864 ein Harz mit Formgedächtnis vor, das, auch wenn die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen (Vernetzungen) bei einer höheren Temperatur als der Glasübergangstemperatur verringert wird, um seine Form zu verändern, seine ursprüngliche Form wieder herstellt, nachdem es auf eine geringere Temperatur als die Glasübergangstemperatur abgekühlt wird. Ein Harz, das eine große Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen enthält, erhalten aus einer Härtingsreaktion zwischen einem Epoxyharz und einem Aminhärter, wird als bevorzugtes Beispiel offenbart.

Ein Verfahren, das Wasserstoffbrückenbindungen verwendet, um zu verhindern, dass die Wärmebeständigkeit oder Steifigkeit abnimmt, wenn eine Verbindung mit kleinem Molekulargewicht oder ein thermoplastisches Harz mit großer Fließfähigkeit als Fließfähigkeitsverbesserungsmittel eines Harzes zugegeben wird, wird als anderes Verfahren vorgeschlagen. Zum Beispiel offenbart JP-A-5-339420 ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit und Wärmebeständigkeit eines thermoplastischen Harzes durch Zugabe einer Verbindung mit einer Hydroxylgruppe und einer Verbindung, die zur Wasserstoffbrückenbindung mit der Hydroxylgruppe fähig ist, zu dem thermoplastischen Harz, und JP-A-7-331002 offenbart ein Verfahren der Verbesserung der Steifigkeit und Fließfähigkeit von Styrolharz durch Zugabe eines thermoplastischen Harzes und einer Verbindung mit einer zur Wasserstoffbrückenbindung mit einer Carboxylgruppe fähigen

higen funktionellen Gruppe zu einem Styrolharz mit einer Carboxylgruppe.

Es ist theoretisch bekannt, dass ein thermoplastisches Elastomer unter Verwendung der vorstehend erwähnten Wasserstoffbrückenbindung zur Bildung der Vernetzung erhalten wird, aber ein praktisch anwendbares Verfahren ist noch nicht bekannt. Wasserstoffbrückenbindungen weisen kleine Bindungsenergie, verglichen mit kovalenten Bindungen auf, und daher neigt eine Aufhebung der Vernetzung unter Einfluss von Wärme oder dgl. zum Auftreten. Ein elastomeres Polymer bildet durch Vernetzung einen festen Zustand, wobei sich Kautschukelastizität entwickelt. Daher ist es schwierig, Wasserstoffbrückenbindungen für den Vernetzungsmechanismus zu verwenden, wenn nicht der vernetzte Zustand auf stabile Weise bei Verwendung aufrechterhalten wird.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer bereitzustellen, das dazu fähig ist, reversibel eine Vernetzungsbildung und Vernetzungsdissoziation durch Temperaturänderung einzugehen. Insbesondere ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein thermoreversibel vernetztes Elastomer bereitzustellen, das eine stabile vernetzte Struktur bei Raumtemperatur bildet, Kautschukelastizität aufweist und ausreichend Schmelzfließfähigkeit bei einer Formtemperatur von thermoplastischen Harzen im Allgemeinen zeigen kann und wiederholt eine Vernetzungsbildung und Vernetzungsdissoziation eingehen kann.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer mit ausgezeichnete Wiederverwendungseigenschaft und Formbarkeit unter Verwendung einer speziellen reversiblen Reaktion erhalten wird. Mit anderen Worten wurde festgestellt, dass unter Einführen einer speziellen Reaktionsstelle in eine Elastomerhauptkette ein thermoplastisches Elastomer eine thermotrop vernetzte Struktur bildet, so dass eine Vernetzung bei Raumtemperatur (Temperatur der Anwendung) und Aufhebung der Vernetzungs-Fließfähigkeit bei Erwärmen wiederholt erhalten werden können, und dass das Elastomer mit der Reaktionsstelle extrem leicht eine vernetzte Struktur bildet, die auch bei hoher Temperatur, die bei seiner Verwendung unvermeidlich ist, stabil ist, und das damit ausreichende Kautschukeigenschaften zeigt, um die Anforderungen eines praktisch verwendbaren Kautschuks zu erfüllen, und das andererseits ausgezeichnete Fließfähigkeit bei Erwärmen auf hohe Temperatur zeigt.

Es wurde auch festgestellt, dass es nicht erforderlich ist, dass ein solches thermoreversibel vernetzbares Elastomer eine Kristallphase zum Bilden einer eingeschränkten Phase enthält, und es ausreichend inhärente Eigenschaften eines Elastomers zeigen kann, verglichen mit herkömmlichen thermoplastischen Elastomeren.

Weiter wurde festgestellt, dass intermolekulare oder intramolekulare Wechselwirkung durch π -Elektronen aromatischer Ringe die Wiederverwendungseigenschaft des thermoreversibel vernetzbaren Elastomers ausgezeichnet macht. Die vorliegende Erfindung wurde so auf der Basis der vorstehenden Feststellungen fertiggestellt.

Ein erster Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer, das nachstehend in (1) bis (8) definiert ist.

(1) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Säureanhydridgruppe und einer Hydroxylgruppe zum Vernetzen verwendet wird.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (1) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus einer Säureanhydridgruppe und einer Hydroxylgruppe.

(2) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einer Vinylethergruppe zum Vernetzen verwendet wird.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (2) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus einer Carboxylgruppe und Vinylethergruppe.

(3) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einem halogenierten Alkylrest und einer tertiären Aminogruppe zum Vernetzen verwendet wird.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (3) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem halogenierten Alkylrest und einer tertiären Aminogruppe.

(4) Ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und phenolischen Hydroxylgruppe zum Vernetzen verwendet wird.

Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (4) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Isocyanatgruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe.

(5) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Azlactongruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe zum Vernetzen verwendet wird.

Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (5) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus einer Azlactongruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe.

(6) Ein thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Dimerisierungsreaktion von Nitrosogruppen zur Vernetzung verwendet wird.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (6) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil mit einer Nitrosogruppe.

(7) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion, vorzugsweise Wasserstoffbrückenbindung, zwischen stickstoffhaltigen Heterocyclen zur Vernetzung verwendet wird.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) umfasst vorzugsweise eine Elastomerhauptkette und einen vernetzbaren Teil, gebildet aus stickstoffhaltigen Heterocyclen.

(8) Ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer, das als Seitenketten mindestens zwei Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem eine Substituentenkonstante σ der Hammett-Regel einen positiven Wert hat, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ einen negativen Wert hat, einem unsubstituierten aromatischen Ring, in dem σ 0 ist und einem stickstoffhaltigen Heterocyclen, aufweist.

Es ist für das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (8) bevorzugt, dass es als Seitenketten mindestens zwei Bestandteile aufweist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ einen positiven Wert hat, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ einen negativen Wert hat, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus.

Der Substituent, in dem σ einen positiven Wert aufweist, ist vorzugsweise mindestens einer, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Phenylgruppe, Cyanogruppe, Nitrogruppe, Acetylgruppe und Carboxylgruppe.

Der Substituent, in dem σ einen negativen Wert aufweist, ist vorzugsweise mindestens einer, ausgewählt aus einem Alkylrest, einer Methoxygruppe, Phenoxygruppe, Hydroxylgruppe und Aminogruppe.

Es ist für das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (8) bevorzugt, dass es als Seitenketten einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ einen positiven Wert hat, und einen aromatischen Ring mit einem Substituenten aufweist, in dem σ einen negativen Wert hat.

Es ist für das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (8) auch bevorzugt, dass es als Seitenketten einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ einen positiven Wert hat, und einen stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweist.

Weiter ist für das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (8) bevorzugt, dass es zusätzlich eine carbonylhaltige Gruppe als Seitenkette aufweist.

Es ist für jedes der thermoreversibel vernetzbaren Elastomere (1)–(8) bevorzugt, dass es mindestens eine Glasübergangstemperatur von nicht mehr als 25°C aufweist.

Ein zweiter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist eine Kautschukzusammensetzung, die mindestens eines der vorstehenden thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere enthält.

Es ist bevorzugt, dass Elastomerhauptketten in der Schicht, die die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass sie zusätzlich ein anderes Elastomer als die vorstehenden thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere enthält.

Ein dritter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist ein kautschukgebundener Körper, der eine Schicht umfasst, die die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Gesichtspunkt enthält, und eine Schicht, die eine vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthält, die an die erste Schicht gebunden ist.

Es ist bevorzugt, dass Elastomerhauptketten in der Schicht, die die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Gesichtspunkt enthält und der Schicht, die die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthält sich wiederholende Einheiten aufweisen, die aus mindestens einem identischen Monomerbestandteil gebildet werden.

Ein vierter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist eine Kautschukstruktur mit dem kautschukgebundenen Körper in mindestens einem Teil davon.

Jeder der Gesichtspunkte der vorliegenden Erfindung wird nachstehend im Einzelnen beschrieben.

Folgendes ist eine Beschreibung eines thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers gemäß dem ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung.

Ein elastomeres Polymer, das die Hauptkette in der vorliegenden Erfindung bildet, ist im Allgemeinen ein herkömmliches natürliches Polymer oder synthetisches Polymer, das als kautschukelastisches Material zur Vulkanisation (Vernetzung und Härtung) bekannt ist, und vorzugsweise liegt mindestens eine Glasübergangstemperatur des kautschukelastischen Materials nicht oberhalb der Raumtemperatur (25°C, stärker bevorzugt 10°C). Beispiele eines solchen elastomeren Polymers schließen gewöhnliche Kautschuke (einschließlich flüssige Kautschuke), thermoplastische Elastomere, wärmehärtbare Elastomere und gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere ein.

Unter Verwendung des vorstehend beschriebenen elastomeren Polymers weist das vorliegende thermoreversible, vernetzbare Elastomer der Erfindung mindestens eine Glasübergangstemperatur von nicht mehr als 25°C (stärker bevorzugt 10°C) auf.

Insbesondere schließen Beispiele des gewöhnlichen Kautschuks Isoprenkautschuk, Butadienkautschuk, 1,2-Polybutadienkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, halogenierten Butylkautschuk (z. B. chlorierten Butylkautschuk (Cl-IIR), bromierten Butylkautschuk (Br-IIR)), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM, EPT), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), chloresulfoniertes Polyethylen, Acrylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Polysulfidkautschuk, Siliconkautschuk, Fluorkautschuk, Urethankautschuk, Copolymere aus Isobutylen und aromatischem Vinyl- oder Dienmonomer und ihre bromierten Kautschuke (z. B. Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer) ein.

Beispiele des thermoplastischen Elastomers schließen ein thermoplastisches Elastomer des Polystyroltyps (z. B. Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer (SBR), Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymer (SIS) oder ein hydriertes Produkt eines Styrol-Butylen-Styrol-Blockcopolymers (SEBS)), ein thermoplastisches Elastomer des Polyolefintyps, thermoplastisches Elastomer des Polyurethantyps, thermoplastisches Elastomer des Polyesterstyps, thermoplastisches Elastomer des Polyamidstyps und thermoplastisches Elastomer des Polyvinylchloridstyps ein.

Beispiele des wärmehärtbaren Elastomers schließen ein wärmehärtbares Elastomer des Urethantyps und ein wärmehärtbares Elastomer des Silicontyps ein.

Beispiele einer im Elastomer des Polyurethantyps verwendeten Polyolverbindung schließen Polyetherpolyol, Polyesterpolyol, andere Polyole und gemischte Polyole von diesen ein.

Beispiele des Polyetherpolyols schließen Polyetherpolyole, erhalten durch Addieren eines oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid und dgl., an einen oder mehrere mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,2,5-Hexantriol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 4,4'-Dihydroxyphenylpropan, 4,4'-Dihydroxyphenylmethan oder Pentaerythrit und Polyoxytetramethylenoxid ein. Spezielle Beispiele davon schließen Polypropylenglycol, Polyoxypolypropylenglycol, Polytetramethylenglycol, Polyethylenglycol und Polyoxypolypropylentriol ein.

Beispiele des gesättigten Kohlenwasserstoffpolymers schließen Isobutylenpolymer und hydriertes Polybutadienpolymer ein.

Die vorstehend beschriebenen elastomeren Polymere können flüssig oder fest sein, und ihr Molekulargewicht ist nicht besonders beschränkt. Diese elastomeren Polymere können geeigneterweise gemäß dem Zweck der Verwendung, der

Vernetzungsdichte und dgl. gewählt werden. Ein flüssiger Kautschuk ist in dem Fall bevorzugt, bei dem bequeme Herstellung des thermoplastischen Elastomers und Fließfähigkeit bei Erwärmen (Aufhebung der Vernetzung) bevorzugt in Erwägung gezogen werden. In diesem Fall ist ein Molekulargewicht, in dem das Polymer den flüssigen Zustand annimmt, bevorzugt. Zum Beispiel beträgt im Fall eines Dienkautschuks, wie Isoprenkautschuk oder Butadienkautschuk, das Gewichtsmittel des Molekulargewichts vorzugsweise etwa 1000 bis 100 000, stärker bevorzugt 10 000 bis 100 000. Andererseits ist ein fester Kautschuk in dem Fall bevorzugt, wenn die Festigkeit eines Kautschuks bevorzugt in Erwägung gezogen wird, und sein Gewichtsmittel des Molekulargewichts beträgt vorzugsweise etwa 100 000 bis 2 000 000, stärker bevorzugt 300 000 bis 1 000 000.

Unter den in der vorliegenden Erfindung verwendeten vorstehend beschriebenen elastomeren Polymeren werden Copolymere aus Isobutylen und aromatischem Vinyl- oder Dienmonomer und ihre bromierten Polymere (insbesondere Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer), halogenierte Butylkautschuke (insbesondere bromierter Butylkautschuk), Polybuten und Polyisobutylen hinsichtlich der Wärmebeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Beständigkeit gegen Gasdurchlässigkeit bevorzugt verwendet. Weiter sind Polyurethan (Urethankautschuk) und Polyisopren (Isoprenkautschuk) vom Standpunkt der Kosten bevorzugt.

Ausgangssubstanzen für Polyurethan sind vorzugsweise Polypropylenglycol und Polytetramethylenglycol, und unter diesen sind Verbindungen mit mindestens zwei endständigen Hydroxylgruppen bevorzugt.

Die thermoreversibel vernetzbaren Elastomere (1) bis (8) der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die dazu fähig sind, thermoreversibel eine Vernetzungsbildung und Vernetzungsdissoziation durch Temperaturänderung einzugehen. Unter diesen zeigen die thermoreversibel vernetzenden Elastomere (1) bis (6) eine thermoreversible Vernetzbarkeit unter Verwendung von Reaktionen zwischen speziellen Reaktionsstellen. Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) weist thermoreversible Vernetzbarkeit unter Verwendung von Wasserstoffbrücken auf, die zwischen stickstoffhaltigen Heterocyclen gebildet werden, die in die Elastomerhauptkette eingeführt sind. Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) zeigt thermoreversible Vernetzbarkeit unter Verwendung von π -Bindungen, die zwischen speziellen in die elastomere Hauptkette eingeführten aromatischen Ringen gebildet werden.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) werden nachstehend erklärt.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) weisen eine spezielle Reaktionsstelle und eine vernetzbare Einheit (Reaktionsstelle) auf, die dazu fähig ist, thermoreversibel eine Vernetzungsbildung und Vernetzungsdissoziation durch Temperaturänderung einzugehen. Die thermoreversible Reaktion der thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) wird nachstehend erklärt, wobei sie auf eine thermoreversible Reaktion zwischen Reaktionsstellen A und B verallgemeinert ist.

Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer der vorliegenden Erfindung bildet eine Vernetzung bei Raumtemperatur durch eine Vernetzungsreaktion zwischen den Reaktionsstellen A und B. Die Vernetzung dissoziiert bei Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur oder darüber. Bei Abkühlen wird die Vernetzung wieder gebildet.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) nehmen eine der folgenden Formen an.

(a) Ein Elastomer mit einer oder beiden Reaktionsstellen A und B, in dem die Reaktionsstellen A und B intermolekular umgesetzt werden, wobei Bindungen gebildet werden, und die Vernetzung wird bei Raumtemperatur gebildet (im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (6), in dem die Reaktionsstellen A und B gleich sind, werden Nitrosogruppen miteinander unter Bildung von Bindungen umgesetzt, wobei die Vernetzung bei Raumtemperatur gebildet wird).

(b) Ein Elastomer, das ein Elastomermolekül mit mindestens einer der Reaktionsstellen A und B enthält und eine Verbindung mit mindestens der anderen Reaktionsstelle, in dem die Reaktionsstellen umgesetzt werden, wobei Bindungen zwischen den Elastomerketten und der Verbindung gebildet werden, und die Vernetzung wird bei Raumtemperatur gebildet. Die Verbindung mit mindestens der anderen Reaktionsstelle weist üblicherweise zwei der anderen Reaktionsstellen in ihrem Molekül auf. In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (6) weist, da die Reaktionsstellen A und B die gleichen sind, das Elastomer eine Elastomerkette mit einer Nitrosogruppe und eine Verbindung mit einer Nitrosogruppe auf; die Nitrosogruppen werden miteinander umgesetzt, um die Elastomerkette und die Verbindung zu verbinden, wobei eine Vernetzung bei Raumtemperatur auftritt.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) weisen bei Raumtemperatur vernetzte Struktur auf. Daher liegt das Elastomer der Form (a) in einem Zustand vor, in dem Bindungen zwischen den Elastomermolekülen gebildet sind, und das Elastomer der Form (b) liegt in einem Zustand vor, in dem das Elastomermolekül und die Verbindung gebunden sind.

Jedoch liegt, da die vernetzte Struktur dissoziiert, bei einer bestimmten Temperatur oder darüber, das Elastomer der Form (a) in einem Zustand vor, in dem die Elastomermoleküle voneinander getrennt sind, und das Elastomer der Form (b) liegt in einem Zustand vor, in dem das Elastomermolekül und die Verbindung voneinander getrennt sind.

In der Form (a) kann ein Elastomermolekül beide Reaktionsstellen A und B aufweisen, und ein Elastomer mit nur Reaktionsstelle A in seiner Kette und ein Elastomer mit nur Reaktionsstelle B in seiner Kette können gemischt werden. Insbesondere ist bevorzugt, dass es beide Reaktionsstellen A und B in einer Kette aufweist.

Weiter können ein Elastomer mit beiden Reaktionsstellen A und B in seiner Kette und mindestens ein Elastomer ausgewählt aus einem Elastomer mit nur Reaktionsstelle A in seiner Kette und einem Elastomer mit nur Reaktionsstelle B in seiner Kette gemischt werden.

In der Form (b) kann die in der Kette vorhandene Reaktionsstelle eine Reaktionsstelle A oder Reaktionsstelle B sein. Im Fall, dass das Elastomer Reaktionsstelle A aufweist, weist die Verbindung Reaktionsstelle B auf, und im Fall, dass das Elastomer Reaktionsstelle B aufweist, weist die Verbindung Reaktionsstelle A auf. Im Fall, dass das Elastomermolekül Reaktionsstellen A und B aufweist, kann die Verbindung eine oder beide Reaktionsstellen A und B aufweisen.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (1) sind die Reaktionsstellen A und B eine Säureanhydridgruppe und eine Hydroxylgruppe. Die Säureanhydridgruppe bedeutet eine Säureanhydridgruppe von aliphatischen oder aroma-

tischen Carbonsäuren, und sowohl eine cyclische Säureanhydridgruppe als auch nicht cyclische Säureanhydridgruppe können verwendet werden. Insbesondere wird eine cyclische Säureanhydridgruppe vorzugsweise verwendet. Beispiele der cyclischen Säureanhydridgruppe schließen eine Maleinsäureanhydridgruppe, Phthalsäureanhydridgruppe, Bernsteinsäureanhydridgruppe und Glutarsäureanhydridgruppe ein. Beispiele der nicht cyclischen Säureanhydridgruppe schließen eine Essigsäureanhydridgruppe, Propionsäureanhydridgruppe und Benzoesäureanhydridgruppe ein. Unter diesen ist eine Bernsteinsäureanhydridgruppe, gebildet durch Additionsreaktion mit Maleinsäureanhydrid, bevorzugt.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (2) sind die Reaktionsstellen A und B eine Carboxylgruppe und eine Vinylethergruppe.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (3) sind die Reaktionsstellen A und B ein halogenierter Alkylrest und eine tertiäre Aminogruppe. Beispiele des halogenierten Alkylrests schließen Alkylbromid, Alkylchlorid, Phenylbromid, Phenylchlorid, Benzylbromid und Benzylchlorid ein. Unter diesen ist Benzylbromid bevorzugt. Beispiele der tertiären Aminogruppe schließen eine Dimethylaminogruppe, Diethylaminogruppe und Diphenylaminogruppe ein. Unter diesen ist eine Dimethylaminogruppe bevorzugt. Die Kombination des halogenierten Alkylrests und der tertiären Aminogruppe ist nicht besonders beschränkt, aber eine Kombination von Benzylbromid und einer Dimethylaminogruppe ist bevorzugt.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (4) sind die Reaktionsstellen A und B eine phenolische Hydroxylgruppe und eine Isocyanatgruppe.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (5) sind die Reaktionsstellen A und B eine Azlactongruppe und eine phenolische Hydroxylgruppe.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (6) sind die Reaktionsstellen A und B gleich und sind eine Nitroso-

gruppe.
Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer der Form (a) kann durch Modifizieren des elastomeren Polymers als Ausgangssubstanz mit den Reaktionsstellen A und B in einem reagierten Zustand oder durch direkte Polymerisation in einem Zustand, in dem die Reaktionsstellen A und B bereits umgesetzt wurden, erhalten werden. In einer anderen Ausführungsform kann es unter Anwenden geeigneter Bedingungen, wie Erwärmen oder Abkühlen, an einem Elastomer, erhalten durch derartiges Modifizieren eines Ausgangssubstanzelelastomers, dass es beide Reaktionsstellen A und B aufweist, oder ein Elastomer, erhalten durch Polymerisation auf eine Weise, dass es beide Reaktionsstellen A und B aufweist, erhalten werden.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer der Form (b) kann ein Elastomer, das eine Vernetzung mit einer Verbindung bildet, durch derartiges Modifizieren eines elastomeren Polymers erhalten werden, dass es mindestens eine der Reaktionsstellen A und B aufweist, oder durch Polymerisieren auf eine Weise, dass es mindestens eine der Reaktionsstellen A und B aufweist, und es kann auch durch Polymerisieren oder Modifizieren mit den Reaktionsstellen A und B in einem umgesetzten Zustand erhalten werden.

Das Verfahren der Herstellung eines Elastomers mit sowohl Reaktionsstellen A als auch B in der Form (a) ist nicht besonders beschränkt, und ein solches Elastomer kann mit einem Verfahren, umfassend die Einführung der Reaktionsstellen A und B gleichzeitig während der Umsetzung oder getrennt, hergestellt werden. Ein Verfahren zur Einführung der Reaktionsstelle A in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren zur Einführung der Reaktionsstelle B in ein elastomeres Polymer werden nachstehend im Einzelnen erklärt.

Das Verfahren zur Herstellung eines Elastomers mit mindestens einer der Reaktionsstellen A und B der Form (b) ist nicht besonders beschränkt, und ein solches Elastomer kann unter Verwendung eines Verfahrens der Einführung der Reaktionsstelle A in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung der Reaktionsstelle B in ein elastomeres Polymer oder ein Verfahren der Einführung der Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, hergestellt werden.

Ein Verfahren der Einführung einer Säureanhydridgruppe in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung einer Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer, die in dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (1) verwendet werden, werden nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Säureanhydridgruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines olefinisch ungesättigten Säureanhydridmonomers, wie Maleinsäureanhydrid, und ein Verfahren der Umsetzung einer Säureanhydridgerüst enthaltenden Verbindung mit einem elastomeren Polymer, insbesondere ein Verfahren der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Dienkautschuk, ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines Monomers, wie Essigsäurevinylester, und anschließendes Durchführen einer Hydrolyse, und ein Verfahren der Umsetzung einer Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung mit einem elastomeren Polymer, insbesondere ein Verfahren der Umsetzung einer Hydroxylgruppe enthaltenden Mercaptoverbindung, wie Mercaptoethanol, mit einem Dienkautschuk ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Halbestergestütz, in dem ein Säureanhydridgerüst und eine Hydroxylgruppe umgesetzt wurden, in eine Polymerisationsreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Ein Verfahren der Einführung einer Carboxylgruppe in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung einer Vinylethergruppe in ein elastomeres Polymer, die in dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (2) verwendet werden, werden nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung der Carboxylgruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines Carboxylgruppe enthaltenden Monomers, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, und ein Verfahren der Umsetzung einer Carboxylgruppe enthaltenden Verbindung mit einem elastomeren Polymer, insbesondere ein Verfahren der Umsetzung einer Carbonsäure enthaltenden Mercaptoverbindung, wie Thioglycolsäure, mit einem Dienkautschuk, ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Vinylethergruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines Vinylethergruppe enthaltenden Monomers, wie Divinylether, und ein Verfahren der

Umsetzung einer eine Vinylethergruppe enthaltenden Verbindung mit einem elastomeren Polymer, insbesondere ein Verfahren der Umsetzung einer einen Vinylether enthaltenden Mercaptoverbindung, wie Mercaptoethylvinylether, mit einem Dienkautschuk, ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Hemiacetalestergerüst, in dem eine Carboxylgruppe und Vinylethergruppe umgesetzt wurden, in eine Polymerisationsreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Ein Verfahren der Einführung eines halogenierten Alkylrests in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung einer tertiären Aminogruppe in ein elastomeres Polymer, die im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (3) verwendet werden, werden nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung eines halogenierten Alkylrests in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines einen halogenierten Alkylrest enthaltenden Monomers, wie Brommethylstyrol oder Chlormethylstyrol, und ein Verfahren der Umsetzung einer einen halogenierten Alkylrest enthaltenden Verbindung, wie Mercaptobromtoluol oder Mercaptochlortoluol, mit einem elastomeren Polymer ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer tertiären Aminogruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines eine tertiäre Aminogruppe enthaltenden Monomers, wie Dimethylaminostyrol oder Diethylaminostyrol, und ein Verfahren der Umsetzung einer eine tertiäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung, wie Dimethylaminothiophenol oder Diethylaminothiophenol, mit einem elastomeren Polymer, ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Ionengerüst, in dem ein halogenierter Alkylrest und eine tertiäre Aminogruppe umgesetzt wurden, in eine Polymerisationsreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Ein Verfahren der Einführung einer phenolischen Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung einer Isocyanatgruppe in ein elastomeres Polymer, die im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (4) verwendet werden, werden nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer phenolischen Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden Monomers, wie Hydroxystyrol, und ein Verfahren der Umsetzung einer eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung, wie Mercaptophenol, mit einem elastomeren Polymer ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Isocyanatgruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines eine Isocyanatgruppe enthaltenden Monomers, wie Isocyanatstyrol oder Isocyanatacrylat, und ein Verfahren der Umsetzung einer Verbindung mit einer geschützten Isocyanatgruppe, wie durch Phenol geschütztes Isocyananthiophenol, mit einem elastomeren Polymer und dann Abspalten einer Schutzgruppe ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Urethangerüst, in dem eine Isocyanatgruppe und eine phenolische Hydroxylgruppe umgesetzt wurden, in eine Polymerreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Ein Verfahren der Einführung einer Azlactongruppe in ein elastomeres Polymer und ein Verfahren der Einführung einer phenolischen Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer, die im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (5) verwendet werden, werden nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Azlactongruppe in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines eine Azlactongruppe enthaltenden Monomers, wie Azlactonstyrol, Azlactonacrylat oder Alkenylazlacton, und ein Verfahren der Umsetzung einer eine Azlactongruppe enthaltenden Verbindung, wie Azlactonthiophenol, mit einem elastomeren Polymer ein.

Das Verfahren der Einführung einer phenolischen Hydroxylgruppe in ein elastomeres Polymer ist das gleiche wie im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (4) verwendet.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Reaktionsstellen A und B in ein elastomeres Polymer in einem Zustand, in dem sie umgesetzt sind, schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Gerüst, in dem eine Azlactongruppe und eine phenolische Hydroxylgruppe umgesetzt wurden, in eine Polymerreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Ein Verfahren der Einführung einer Nitrosogruppe in ein Elastomer, das im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (6) verwendet wird, wird nachstehend erklärt.

Beispiele des Verfahrens der Einführung einer Nitrosogruppe in ein Elastomer schließen ein Verfahren der Copolymerisation eines eine Nitrosogruppe enthaltenden Monomers, wie Nitrostyrol oder Nitrosoacrylat, und ein Verfahren der Umsetzung einer eine Nitrosogruppe enthaltenden Verbindung, wie Nitrosothiophenol oder Nitrosylchlorid, mit einem elastomeren Polymer ein.

Beispiele des Verfahrens der Einführung von Nitrosogruppen in einem umgesetzten Zustand in ein elastomeres Polymer schließen ein Verfahren der Einführung einer Verbindung mit einem Gerüst, in dem eine Nitrosogruppe dimerisiert wurde, in eine Polymerisationsreaktion und ein Verfahren zu deren Copolymerisation ein.

Die Zahl der Reaktionsstellen A und/oder Reaktionsstellen B, die im Molekül der in der Form (b) verwendeten Verbindung eingeschlossen sind, beträgt vorzugsweise mindestens zwei, da die Verbindung zusammen mit Elastomermolekülen eine vernetzte Struktur bilden muss, aber eine Verbindung mit einer Reaktionsstelle A oder B im Molekül kann damit gemischt werden.

Im thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (1) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit einer Säureanhydridgruppe, eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe oder eine Verbindung mit einer Säureanhydridgruppe und einer Hydroxylgruppe.

Beispiele der Verbindung mit einer Säureanhydridgruppe schließen eine Bisphthalsäureanhydridverbindung, Bisbernsteinsäureanhydridverbindung, Bisglutarsäureanhydridverbindung und Bismaleinsäureanhydridverbindung ein.

Beispiele der Verbindung mit einer Hydroxylgruppe schließen Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Triethylenglycol; und Alkoholverbindungen, wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, ein. Unter diesen sind 1,6-Hexandiol, Ethylenglycol und Diethylenglycol bevorzugt.

Beispiele der Verbindung mit einer Säureanhydridgruppe und Hydroxylgruppe schließen Hydroxylgruppen enthaltendes Phthalsäureanhydrid, Hydroxylgruppen enthaltendes Bernsteinsäureanhydrid, Hydroxylgruppen enthaltendes Glutarsäureanhydrid und Hydroxylgruppen enthaltendes Maleinsäureanhydrid ein.

Im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (2) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit einer Carboxylgruppe, eine Verbindung mit einer Vinylethergruppe oder eine Verbindung mit einer Carboxylgruppe und

Vinylethergruppe.

Beispiele der Verbindung mit einer Carboxylgruppe schließen Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure ein.

Beispiele der Verbindung mit einer Vinylethergruppe schließen Ethylenglycoldivinylether, Butandioldivinylether und 2,2-Bis[p-(2-vinyläthoxy)phenyl]propan ein. Unter diesen sind Ethylenglycoldivinylether und Butandioldivinylether

bevorzugt. Beispiele der Verbindung mit einer Carboxylgruppe und Vinylethergruppe schließen eine Carboxylgruppe enthaltenden Methylvinylether, eine Carboxylgruppe enthaltenden Ethylvinylether und eine Carboxylgruppe enthaltenden Propylvinylether ein.

Im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (3) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit einem halogenierten Alkylrest, eine Verbindung mit einer tertiären Aminogruppe oder eine Verbindung mit einem halogenierten Alkylrest und einer tertiären Aminogruppe.

Beispiele der Verbindung mit einem halogenierten Alkylrest schließen α,α' -Dibromxylol, α,α' -Dichlorxylol, Bisbrommethylbiphenyl, Bischlormethylbiphenyl, Bisbromdiphenylmethan, Bischlordiphenylmethan, Bisbrommethylbenzophenon, Bischlormethylbenzophenon, Bisbromdiphenylpropan und Bischlordiphenylpropan ein.

Beispiele der Verbindung mit einer tertiären Aminogruppe schließen Tetramethylethyldiamin, Tetramethylhexandiamin und Bisdimethylaminobenzol ein. Unter diesen ist Tetramethylhexandiamin bevorzugt.

Beispiele der Verbindung mit einem halogenierten Alkylrest und einer tertiären Aminogruppe schließen Bromethyldimethylamin, Chlorethyldimethylamin, Bromphenyldimethylamin, Brommethylphenyldimethylamin, Bromxyldimethylamin und Brompropyldimethylamin ein.

In dem thermoreversiblen vernetzbaren Elastomer (4) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe, eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe oder eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe und einer Isocyanatgruppe.

Beispiele der Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe schließen Dihydroxybenzol, Dihydroxybiphenyl, ein Phenolharz des Resoltyps und ein Phenolharz des Novolakttyps ein.

Beispiele der Verbindung mit einer Isocyanatgruppe schließen aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder p-Phenylendiisocyanat; aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylenendiisocyanat; alicyclische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat; und arylaliphatische Diisocyanate, wie Xylylendiisocyanat, ein.

Beispiele der Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe und Isocyanatgruppe schließen Hydroxyphenylisocyanat, Hydroxytoluylisocyanat, Hydroxydiphenylisocyanat und Hydroxydiphenylmethanisocyanat ein.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (5) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit einer Azlactongruppe, eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe oder eine Verbindung mit einer Azlactongruppe und phenolischen Hydroxylgruppe.

Beispiele der Verbindung mit einer Azlactongruppe schließen Bisazlactonbutan, Bisazlactonbenzol und Bisazlactonhexan ein.

Beispiele der Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe schließen die gleichen Verbindungen wie die im thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (4) verwendeten ein.

Beispiele der Verbindung mit einer Azlactongruppe und phenolischen Hydroxylgruppe schließen Hydroxyphenylazlacton, Hydroxytoluylazlacton, Hydroxydiphenylazlacton und Hydroxydiphenylmethanazlacton ein.

Wie vorstehend erwähnt kann eine intramolekulare oder intermolekulare Reaktion zwischen Reaktionsstellen A und B in der diese Stellen einschließenden Verbindung stattfinden. Vom Standpunkt der Stabilität ist stärker bevorzugt, dass eine intramolekulare Reaktion oder intermolekulare Reaktion zwischen den Reaktionsstellen A und B stattfindet, wenn eine intramolekulare oder intermolekulare Umkehrreaktion der Reaktionsstellen A und B, die in der Verbindung nach Umsetzung mit dem elastomeren Polymer stattfand, in die Vernetzungsreaktion einbezogen ist.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (6) ist die in der Form (b) verwendete Verbindung eine Verbindung mit Nitrosogruppen.

Beispiele der Verbindung mit einer Nitrosogruppe schließen Dinitrosopropan, Dinitrosohexan, Dinitrosobenzol und Dinitrosotoluol ein.

In der Form (b) ist die Kombination eines Elastomers mit mindestens einer der Reaktionsstellen A und B und einer Verbindung mit mindestens der anderen Reaktionsstelle nicht besonders beschränkt, aber in dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (1) ist eine Kombination, in der das Elastomer eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltender Dienkautschuk ist und die Verbindung ein aliphatisches Diol, wie 1,6-Hexandiol ist, ist bevorzugt.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (2) ist eine Kombination bevorzugt, in der das Elastomer eine Carboxylgruppe enthaltender Dienkautschuk ist und die Verbindung ein Divinylether eines Alkyldiols ist, wie Butandioldivinylether.

In dem thermoreversiblen vernetzbaren Elastomer (3) ist eine Kombination bevorzugt, in der das Elastomer einen halogenierten Alkylrest enthaltender Dienkautschuk ist und die Verbindung ein Alkyldiamin ist, wie Tetramethylhexandiamin.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (4) ist eine Kombination bevorzugt, in der das Elastomer oder ein eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltender Dienkautschuk ist und die Verbindung ein aromatisches Diisocyanat, wie Diphenylmethandiisocyanat, ist.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (5) ist eine Kombination bevorzugt, in der das Elastomer ein eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltender Dienkautschuk ist und die Verbindung ein Alkylbisazlacton, wie Bisazlactonbutan, ist.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (6) ist das Elastomer vorzugsweise alleine ein eine Nitrosogruppe enthaltender Dienkautschuk.

In der Form (a) beträgt die Menge der Vernetzungsstellen im Elastomer, d. h. der durch die Reaktion der Reaktionsstellen A und B im Elastomer gebundene Anteil, vorzugsweise 0,1 mol-% oder mehr pro Mol der Monomereinheiten im Elastomer. Innerhalb dieses Bereichs weisen die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) ausgezeichnete Festigkeit und dgl. auf.

In der Form (b) beträgt die Menge der Vernetzungsstellen im Elastomer, d. h. der durch die Umsetzung von mindestens einer der Reaktionsstellen A und B im Elastomer mit mindestens der anderen Reaktionsstelle in der Verbindung gebundene Anteil vorzugsweise 0,1 mol-% oder mehr pro Mol der Monomereinheiten im Elastomer. Innerhalb dieses Bereichs weisen die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) ausgezeichnete Festigkeit und dgl. auf.

In der Form (b) ist das Verhältnis zwischen dem Elastomer mit mindestens einer der Reaktionsstellen A und B und der Verbindung mit mindestens der anderen so, dass die Verbindung vorzugsweise 0,1 bis 5 Äquivalente der Reaktionsstellen, stärker bevorzugt 0,5 bis 1,5 Äquivalente, pro Äquivalent der Reaktionsstelle im Elastomer bereitstellt. Innerhalb des vorstehenden Bereichs nimmt die Zahl der Reaktionsstellen, die an einer Vernetzung teilnehmen, zu, so dass die Vernetzungseffizienz zunimmt.

Verfahren zur Herstellung der thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) sind nicht besonders beschränkt, und zum Beispiel kann ein Lösungsmischverfahren oder ein Trockenmischverfahren verwendet werden. Das Lösungsmischverfahren ist ein Verfahren, umfassend die Durchführung einer Vernetzungsreaktion in einem Lösungsmittel und dann Abdestillieren des Lösungsmittels. Das Trockenmischverfahren ist ein Verfahren, umfassend das Durchführen einer Misch- und Vernetzungsreaktion in einem Knetwerk oder dgl. ohne Verwendung eines Lösungsmittels.

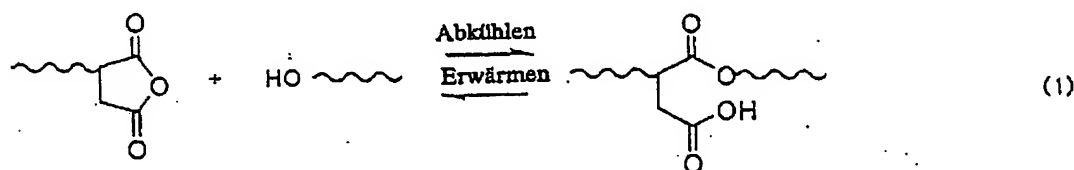
In der Herstellung jedes der thermoreversiblen vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) kann sowohl das Lösungsmischverfahren als auch das Trockenmischverfahren verwendet werden. In allen Fällen beträgt die Reaktionstemperatur 50°C oder mehr.

In dem Fall, dass die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) in der Form (a) vorliegen, kann eines oder mehrere Elastomere mit beiden Reaktionsstellen A und B gleichzeitig verwendet werden.

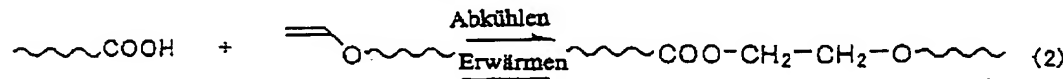
In dem Fall, dass die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) in der Form (b) vorliegen, kann eines oder mehrere Elastomere mit mindestens einer der Reaktionsstellen A und B gleichzeitig verwendet werden, und es kann eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens der anderen Reaktionsstelle gleichzeitig verwendet werden.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) der vorliegenden Erfindung sind so, dass die Reaktionsstellen A und B umgesetzt werden, wobei sie zwischen den Elastomerketten oder zwischen dem Elastomer und der Verbindung binden, und die Vernetzung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Wenn die thermoreversiblen vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) auf eine bestimmte Temperatur oder darüber hinaus erwärmt werden, dissoziieren die Bindungen, wobei die Vernetzung aufgelöst wird.

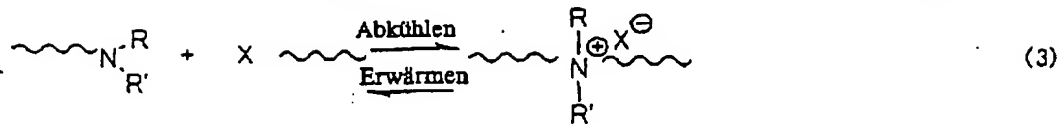
In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (1) bilden die Säureanhydridgruppe und die Hydroxylgruppe einen Ester, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) der Vernetzung ist in der folgenden Formel (1) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (2) bilden die Carboxylgruppe und Vinylethergruppe einen Hemiacetalester, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) dieser Vernetzung ist in der folgenden Formel (2) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



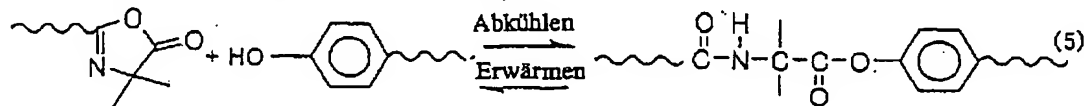
In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (3) bilden ein halogenierter Alkylrest und ein tertiäres Amin ein Ionen, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) dieser Vernetzung ist in der folgenden Formel (3) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



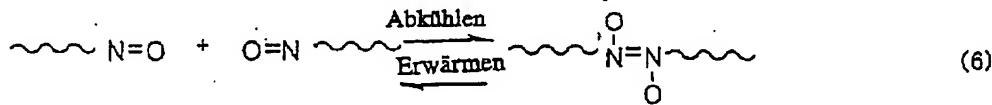
In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (4) bilden die phenolische Hydroxylgruppe und Isocyanatgruppe ein Urethan, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) dieser Vernetzung ist in der folgenden Formel (4) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (5) bilden eine Azlactongruppe und eine phenolische Hydroxylgruppe eine Bindung, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) dieser Vernetzung ist in der folgenden Formel (5) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (6) bilden zwei Nitrosogruppen ein Nitrosodimer, wobei eine Vernetzung gebildet wird. Eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung (Regeneration) dieser Vernetzung ist in der folgenden Formel (6) gezeigt. Die Temperatur, bei der eine Aufhebung der Vernetzung und Wiedervernetzung auftreten (Anfangstemperatur der Verflüssigung), beträgt im Allgemeinen etwa 100 bis 250°C, obwohl sie abhängig von der Vernetzungsdichte oder dgl. variieren kann.



Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) zeigen wegen der Bildung einer Vernetzung bei Raumtemperatur Kautschukelastizität. Wenn die Elastomere auf eine bestimmte Temperatur oder darüber hinaus erwärmt werden (Verarbeitungstemperatur; im Allgemeinen 50°C oder höher), dissoziiert die Vernetzung. Im Ergebnis zeigen die Elastomere Fließfähigkeit, weisen ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit auf und können kontinuierlich auf stabile Weise über einen langen Zeitraum schmelzgeformt werden. Eine vernetzte Struktur wird im Kühle Schritt nach dem Formen schnell gebildet. Bei Wiedererwärmen auf die Verarbeitungstemperatur oder darüber hinaus dissoziiert die Vernetzung vollständig, und bei Wiederabkühlen wird eine Vernetzung gebildet.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) können wiederholt eine Dissoziation und Bildung der vernetzten Struktur dreimal oder häufiger eingehen.

Daher weisen die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Kautschukelastizität auf und sind ihr Wärmeformen und ihre Wiederverwendung einfach.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) wird nachstehend erklärt.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) weist stickstoffhaltige Heterocyclen in der Kette auf, und mindestens ein Heterocyclen ist zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit einem anderen stickstoffhaltigen Heterocyclen fähig. Mit anderen Worten erfordert das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) der vorliegenden Erfindung nicht die Hilfe einer anderen Verbindung und weist mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclen auf, der zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen nur zwei stickstoffhaltigen Heterocyclen fähig ist.

Am stärksten ist bevorzugt, dass ein solcher stickstoffhaltiger Heterocyclen ein Ring ist, der selbst zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung fähig ist, d. h. ein Ring mit sowohl einem Wasserstoffatom des Donortyps (nachstehend zur Vereinfachung als "Donor" bezeichnet) als auch einem Heteroatom des Akzeptortyps (wie Stickstoff oder Sauerstoff; nachstehend zur Vereinfachung als "Akzeptor" bezeichnet).

Weiter kann der zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung fähige Heterocyclen, der in dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (7) enthalten ist, ein Ring nur mit einem Donor oder ein Ring nur mit einem Akzeptor sein. Der Ring nur mit einem Donor kann eine Wasserstoffbrückenbindung durch gleichzeitige Verwendung eines Rings nur mit einem Akzeptor oder eines Rings mit einem Donor und einem Akzeptor bilden. Der Ring nur mit einem Akzeptor kann eine Wasserstoffbrückenbindung durch gleichzeitige Verwendung eines Rings nur mit einem Donor oder eines Rings mit einem Donor und einem Akzeptor bilden.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) kann (1) nur einen Ring mit sowohl einem Donor als auch einem Akzeptor aufweisen, (2) einen Ring nur mit einem Donor oder einen Ring nur mit einem Akzeptor oder beide, zusätzlich zu

einem Ring mit sowohl einem Donor als auch einem Akzeptor aufweisen oder (3) sowohl einen Ring nur mit einem Donor als auch einen Ring nur mit einem Akzeptor aufweisen, ohne dass es einen Ring mit sowohl einem Donor als auch einem Akzeptor aufweist.

In der vorliegenden Erfindung kann ein stickstoffhaltiger Heterocyclus in ein elastomeres Polymer unter Verwendung einer Verbindung mit einem stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring eingeführt werden.

Beispiele des Rings mit sowohl einem Donor als auch einem Akzeptor schließen Pyrrolin, Pyrrolidon, Oxyindol(2-oxyindol), Indoxyl(3-oxyindol), Dioxindol, Isatin, Indolyl, Phthalimidin, β -Isoindigo, Monoporphyrin, Diporphyrin, Triporphyrin, Azaporphyrin, Phthalocyanin, Hämoglobin, Uroporphyrin, Chlorophyll, Phylloerythrin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, Benzopyrazol, Benzotriazol, Imidazolin, Imidazolon, Imidazolidon, Hydantoin, Pyrazolin, Pyrazolon, Pyrazolidon, Indazol, Pyridindol, Purin und Cinnolin ein.

Beispiele des Rings nur mit einem Donor schließen im Allgemeinen Pyrrol, Pyrrolin, Indol, Indolin, Oxyindol, Carbazol und Phenothiazin ein.

Beispiele des Rings nur mit einem Akzeptor schließen im Allgemeinen Indolenin, Isoindol, Oxazole, Thiazole, Isoxazole, Isothiazole, Oxadiazol, Thiadiazol, Thiadiazol, Oxatriazol, Thiatriazol, Phenanthrolin, Oxazin, Benzoxazin, Phthalazin, Pteridin, Pyrazin, Phenazin, Tetrazin, Benzoxazol, Benzisoxazol, Anthranil, Benzthiazol, Benzofuran, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Anthrazolin, Naphththyridin, Thiazin, Pyridazin, Pyrimidin, Chinazolin, Chinoxalin und Triazin ein.

Die Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus ist nicht besonders beschränkt, sofern sie den vorstehend beschriebenen Heterocyclus enthält. Zum Beispiel kann die Verbindung einen zur chemischen (kovalenten) Bindung mit einem Hauptkettenkohlenstoffatom des elastomeren Polymers fähigen Rest aufweisen. Beispiele des Rests schließen eine Aminogruppe, Hydroxylgruppe, Methylengruppe, Ethylengruppe, Carbonsäuregruppe und Mercaptogruppe ein.

Beispiele der Verbindung mit einem solchen stickstoffhaltigen Heterocyclus schließen Dipyridylamin, 1,2-Dimethylnitridazol, 2-Benzimidazolharnstoff, Pyrrol-2-carbonsäure, 3-Methylpyrazol, 4-(oder 2)-Hydroxymethylpyridin, 2-(oder 4)-(β -Hydroxyethyl)pyridin, 2-(oder 4)-(2-Aminoethyl)pyridin, 2-(oder 4)-Aminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-6-hydroxypyridin, 6-Azathymine, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Citrazinsäure, 1,2,4-Triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 3-Aminomethyl-1,2,4-triazol, 3-Methylamino-1,2,4-triazol, 3-Methylol-1,2,4-triazol, 3-Hydroxy-1,2,4-triazol, 2-Hydroxytriazin, 2-Aminotriazin, 2-Hydroxy-5-methyltriazin, 2-Amino-5-methyltriazin, 2-Hydroxypyrimidin, 2-Aminopyrimidin, 2-Aminopyrazin, 2-Hydroxypyrazin, 2-Aminopurin, 6-Hydroxypurin, 2-Amino-1,3,4-thiadiazol und 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol ein.

Der stickstoffhaltige Heterocyclus ist vorzugsweise ein Heterocyclus mit zwei oder mehr Stickstoffatomen im Gerüst und stärker bevorzugt ein Heterocyclus mit drei Stickstoffatomen oder mehr im Gerüst. Ein von einem Triazolring abgeleiteter Rest ist insbesondere bevorzugt. Bevorzugte Beispiele sind Reste, abgeleitet von 3-Amino-1,2,4-triazol, 3-Hydroxy-1,2,4-triazol, 3-Aminomethyl-1,2,4-triazol, 3-Methylamino-1,2,4-triazol, 3-Methylol-1,2,4-triazol, 2-Amino-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazol und dgl.

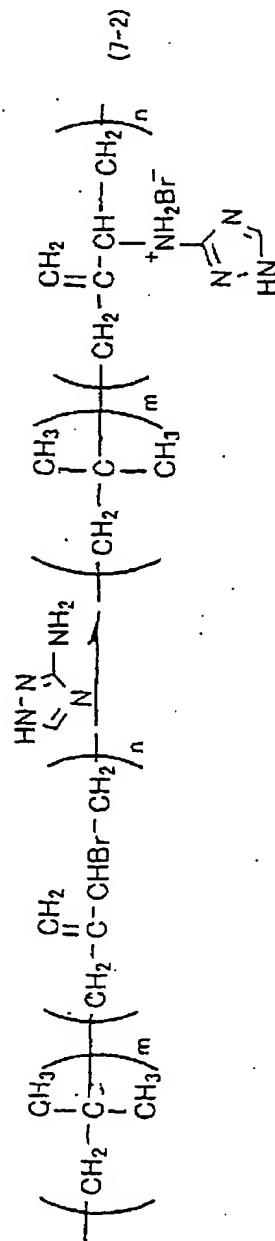
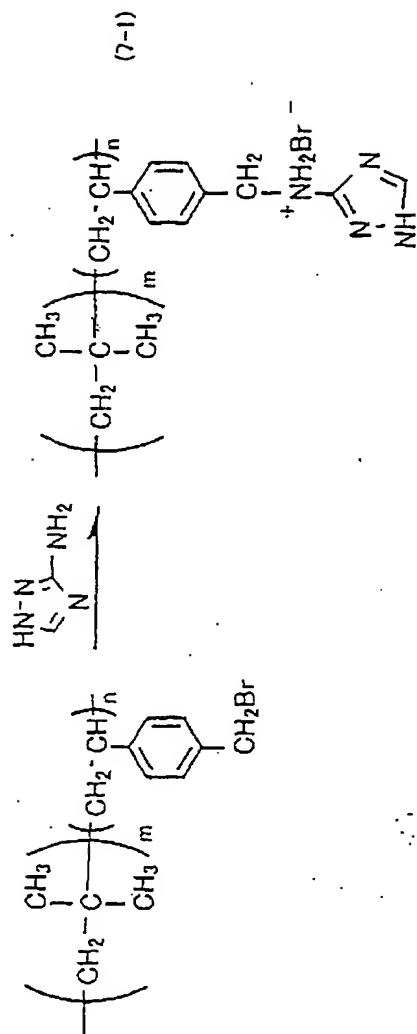
Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) weist einen oder mehrere vorstehend erwähnte stickstoffhaltige Heterocyclen im Molekül auf. In dem Fall, dass das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) mindestens zwei stickstoffhaltige Heterocyclen im Molekül aufweist, kann die Art der stickstoffhaltigen Heterocyclen gleich oder verschieden sein. Weiter können in dem Fall, dass das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) mindestens zwei stickstoffhaltige Heterocyclen aufweist, zwei oder mehr stickstoffhaltige Heterocyclen im gleichen Molekül vorhanden sein.

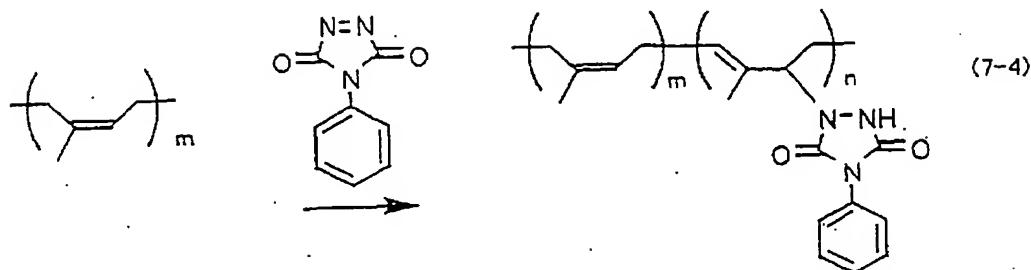
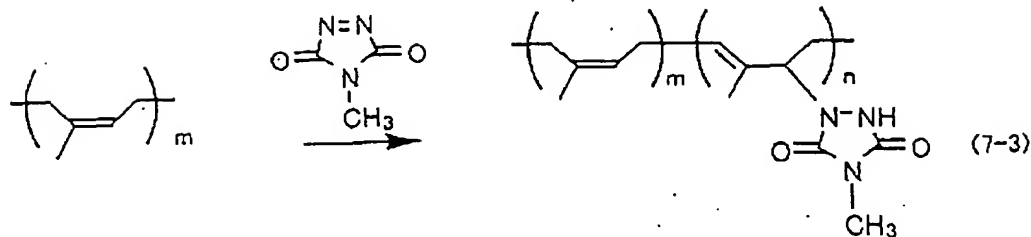
Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) kann einen stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweisen, der keine Wasserstoffbrückenbindung mit dem anderen stickstoffhaltigen Heterocyclus bildet.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) ist in Bezug auf die Stellung der stickstoffhaltigen Heterocyclen im Molekül nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel kann das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) das vorstehend erwähnte elastomere Polymer als Hauptkette und den vorstehend erwähnten stickstoffhaltigen Heterocyclus in einer Seitenkette oder in der Hauptkette aufweisen. Weiter kann das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) den vorstehend erwähnten stickstoffhaltigen Heterocyclus am Molekülende des elastomeren Polymers aufweisen.

Die Struktur des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) mit dem elastomeren Polymer als Hauptkette und dem stickstoffhaltigen Heterocyclus in einer Seitenkette ist vorzugsweise eine Struktur mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, vorzugsweise einem stickstoffhaltigen Heterocyclus mit zwei oder mehr Stickstoffatomen im Gerüst, stärker bevorzugt drei oder mehr Stickstoffatomen im Gerüst, die durch Umsetzung einer Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, vorzugsweise 3-Amino-1,2,4-triazol, 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion oder 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, mit einem Copolymer von Isobutylen und Monomeren des aromatischen Vinyl- oder Dientyps und seinem Bromid, halogeniertem Butylkautschuk und flüssigem Isobutylenkautschuk erhalten wird.

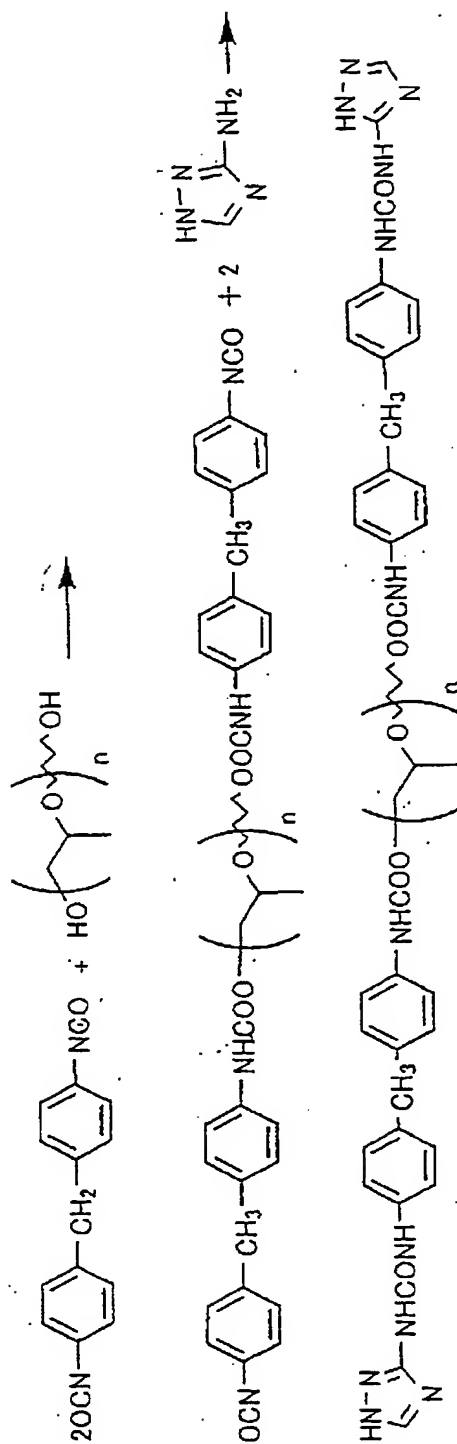
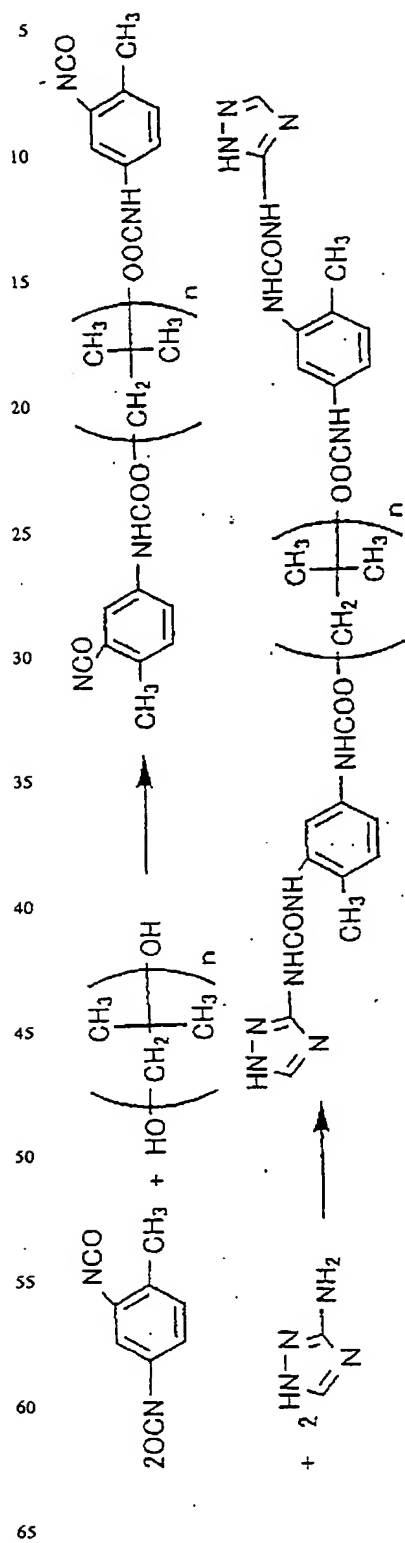
Spezielle Beispiele der Struktur schließen eine Struktur der folgenden Formel (7-1), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an eine Brommethylgruppe eines Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymers, eine Struktur der folgenden Formel (7-2), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an eine Brommethylgruppe von bromiertem Butylkautschuk, eine Struktur der folgenden Formel (7-3), erhalten durch Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an eine Doppelbindung von flüssigem Isoprenkautschuk, und eine Struktur der folgenden Formel (7-4), erhalten durch Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an eine Doppelbindung von flüssigem Isoprenkautschuk, ein.

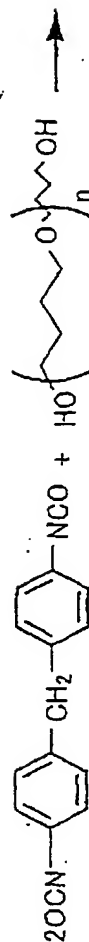
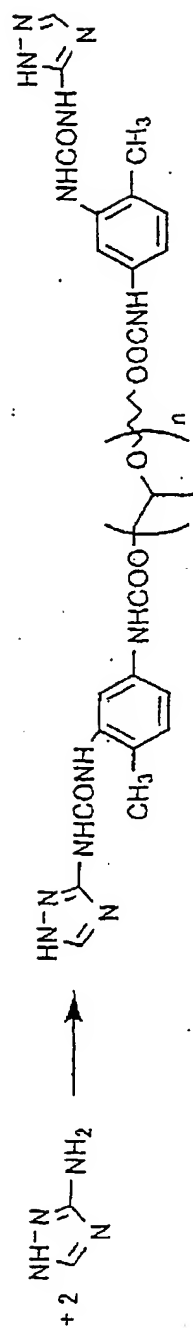
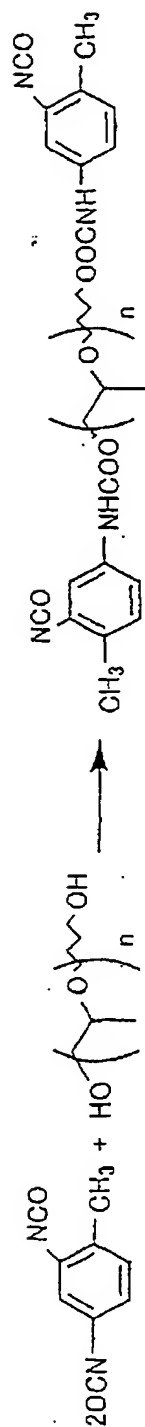




Die Struktur des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) mit dem vorstehend erwähnten stickstoffhaltigen Heterocyclus am Kettenende des elastomeren Polymers schließt Strukturen, erhalten durch Addition von Toluyldiisocyanat (TDI) oder Diphenylmethandiisocyanat (MDI) an beide Enden eines Isobutylenoligomers mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden, Polypropylenglycol mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden oder Polytetramethylenglycol mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden und anschließendes Umsetzen einer Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, vorzugsweise 3-Amino-1,2,4-triazol, mit den erhaltenen endständigen Isocyanatgruppen, wobei ein stickstoffhaltiger Heterocyclus, vorzugsweise mit zwei oder mehr Stickstoffatomen im Gerüst, stärker bevorzugt drei oder mehr Stickstoffatomen im Gerüst, eingeführt wird.

Spezielle Beispiele der Struktur schließen eine Struktur der folgenden Formel (7-5), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an die endständigen Isocyanatgruppen von mit endständigem TDI modifiziertem Isobutylenoligomer, erhalten durch Addition von TDI an endständige Hydroxylgruppen des Isobutylenoligomers mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, eine Struktur der folgenden Formel (7-6), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an die endständigen Isocyanatgruppen von mit endständigem MDI modifiziertem Polypropylenglycol, erhalten durch Addition von MDI an endständige Hydroxylgruppen des Polypropylenglycols mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, eine Struktur der folgenden Formel (7-7), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an die endständigen Isocyanatgruppen eines mit endständigem TDI modifizierten Polypropylenglycols, erhalten durch Addition von TDI an endständige Hydroxylgruppen des Polypropylenglycols mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, und eine Struktur der folgenden Formel (7-8), erhalten durch Addition von 3-Amino-1,2,4-triazol an die endständigen Isocyanatgruppen von mit endständigem MDI modifiziertem Polytetramethylenglycol, erhalten durch Addition von MDI an endständige Hydroxylgruppen von Polytetramethylenglycol mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, ein.





Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer der vorliegenden Erfindung weist thermoreversible Vernetzbarkeit unter Verwendung der Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen auf, kann aber zusätzlich eine thermoreversible Reak-

tion verwenden, die durch die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6) gezeigt ist.

Ein Verfahren der Herstellung des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) ist nicht besonders beschränkt.

Zum Beispiel können ein Monomer, das zur Bildung einer Hauptkette eines Polymers fähig ist, und ein copolymerisierbares Monomer, das zur Einführung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus fähig ist, copolymerisiert werden, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7) mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus in einer Seitenkette hergestellt wird, oder ein elastomeres Polymer, das eine Hauptkette bildet, kann vorher zum Beispiel durch Polymerisation gebildet werden, gefolgt von Pfropfmodifizierung, endständiger Modifizierung oder dgl. unter Verwendung einer Verbindung, die zur Einführung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus fähig ist.

In dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (7), das durch eines der vorstehenden Verfahren erhalten wird, kann mit herkömmlichen Analyseverfahren, wie NMR-Spektrum, überprüft werden, ob der stickstoffhaltige Heterocyclus in einer Seitenkette des elastomeren Polymers vorhanden ist oder ob er als endständige Gruppe vorhanden ist.

Das vorstehende thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) kann eine Selbstvernetzung durch eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen. In der Wasserstoffbrückenbindung wird einer der zwei stickstoffhaltigen Heterocyclen, die eine Wasserstoffbrückenbindung bilden, ein Donor (Protonendonator) und der andere ein Akzeptor (Protonenakzeptor).

In der Wasserstoffbrückenbindung wird der Ring nur mit einem Donor ein Donor und der Ring nur mit einem Akzeptor ein Akzeptor. Im Fall, dass eine Wasserstoffbrückenbindung durch die Ringe mit sowohl einem Donor als auch einem Akzeptor gebildet wird, ist nicht besonders beschränkt, welcher ein Donor oder ein Akzeptor wird.

In der vorliegenden Erfindung kann die Hauptkette des elastomeren Polymers an einer Wasserstoffbrückenbindung teilnehmen.

Insbesondere ist in dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (7), wenn die Wasserstoffbrückenbindung durch (Donor)-H⁺ (Akzeptor) angegeben ist, eine durch O-H⁺ O, N-H⁺ O, O-H⁺ N, N-H⁺ N oder dgl. angegebene Wasserstoffbrückenbindung möglich.

Eine solche Wasserstoffbrückenbindung kann intermolekular oder intramolekular erzeugt werden, aber es ist bevorzugt, dass Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular gebildet werden.

Die Wasserstoffbrückenbindung in dem vorstehend erwähnten thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (7) mit dem stickstoffhaltigen Heterocyclus ist thermotrop und bildet daher bei Verwendung bei Raumtemperatur eine vernetzte Struktur und zeigt Fließfähigkeit durch Aufhebung der Vernetzung nach Erwärmen auf hohe Temperatur. Die Vernetzung/Aufhebung der Vernetzung kann wiederholt reproduziert werden.

Mit anderen Worten ist das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) ein Elastomer, in dem mindestens einer der vorstehenden stickstoffhaltigen Heterocyclen eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem anderen stickstoffhaltigen Heterocyclus bei Raumtemperatur bildet, aber die Wasserstoffbrückenbindung dissoziiert bei Erwärmen auf hohe Temperatur.

Daher kann das thermoreversibel vernetzbare Elastomer (7) eine Wiederverwendung durch Schmelzen des Kautschuks erleichtern, die gegenwärtig in herkömmlichen chemisch unter Verwendung von Schwefel, Peroxiden oder dgl. vulkanisierten Kautschuken nicht möglich ist. Weiter kann es ausgezeichnete physikalische Eigenschaften zeigen, die denen von durch Vernetzung vulkanisierten Kautschuken nahe kommen.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) weist spezielle stickstoffhaltige Heterocyclen auf. Dadurch weist das Elastomer (7) hohe Vernetzungsfähigkeit auf, und sein vernetztes Produkt zeigt ausgezeichnete Kautschukeigenschaften und kann bei Verwendung eine stabile Wasserstoffbrückenbindung aufrechterhalten. Mit anderen Worten kann das Elastomer auch bei hoher Temperatur, die bei seiner Verwendung unvermeidlich ist, die Wasserstoffbrückenbindung aufrechterhalten.

Genauer beträgt zum Beispiel in dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer der vorstehenden Formel (7-1) oder (7-2) die Dissoziationstemperatur der Wasserstoffbrückenbindung 100°C oder mehr, und eine Wasserstoffbrückenbindung wird bei Raumtemperatur auf äußerst stabile Weise gebildet.

Die tatsächliche Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung kann durch Untersuchen des Gelierungsphänomens (Viskositätszunahme) oder Messung des Infrarotabsorptionsspektrums bestätigt werden, und die Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindung wird durch eine Abnahme in der Viskosität (Fließfähigkeitszunahme) oder Verringerung in der Härte, Messung des Infrarotabsorptionsspektrums oder dgl. beobachtet.

Da es den vorstehend erwähnten speziellen stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweist, ist das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) durch eine Wasserstoffbrückenbindung (Vernetzung) härter, zeigt große Abnahme der Viskosität durch Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindung (Aufhebung der Vernetzung) bei hoher Temperatur, d. h. große Fest-Flüssig-Änderung und weist ausgezeichnete Wiederverwendungseigenschaft auf. Mit anderen Worten wird das Elastomer extrem weich, wenn es auf hohe Temperatur erwärmt wird, die die Wärmetoleranztemperatur übersteigt, und die Fließfähigkeit nimmt bei einer Temperatur von etwa 130°C oder höher deutlich zu, wobei so eine Wiederverwendung erleichtert wird.

Solche Effekte des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) werden bei Vorliegen des angegebenen stickstoffhaltigen Heterocyclus gezeigt. Das liegt möglicherweise daran, dass das Stickstoffatom im Heterocyclus leicht eine Wasserstoffbrückenbindung bewirkt, verglichen mit einem Stickstoffatom, das keine Ringstruktur bildet.

In dem Fall, dass das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) statt dem angegebenen stickstoffhaltigen Heterocyclus einen von einer Stickstoffverbindung abgeleiteten Rest aufweist, die keine heterocyclische Struktur hat, ist die Wasserstoffbrückenbindung schwach und das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) erhält seine Fließfähigkeit aufrecht.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) neigt dazu, inhärente Eigenschaften eines Elastomers zu zeigen, verglichen mit einem herkömmlichen thermoplastischen Elastomer mit einer Kristallphase als eingeschränkte Phase. Jedoch kann durch geeignete Wahl der Vernetzungsdichte und dgl. das Elastomer (7) ausreichende mechanische Festigkeit und Kautschukelastizität zeigen, verglichen mit herkömmlichen unter Verwendung von Schwefel, Peroxiden oder dgl. chemisch vulkanisierten Kautschuken.

Die Vernetzungsdichte variiert abhängig von Zweck der Verwendung, der Anwendung, dem Molekulargewicht der

Hauptkette und dgl. und kann nicht allgemein vorbestimmt werden. Eine Vernetzungsdichte, die ausreichend Kautschukelastizität und ausgezeichnete mechanische Festigkeit bei Vernetzen bewirkt, ist bevorzugt. Ist zum Beispiel die Hauptkette ein Dienkautschuk, wie Isopren oder Butadien, so ist bevorzugt der angegebene stickstoffhaltige Heterocyclus in einer Menge von etwa 1 bis 15% vorzugsweise 3 bis 15%, bezogen auf die Monomereinheit der Hauptkette enthalten ist.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) wird nachstehend erklärt.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem eine Substituentenkonstante σ der Hammett-Regel einen positiven Wert hat, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem das vorstehende σ einen negativen Wert hat, einem unsubstituierten aromatischen Ring, in dem das vorstehende σ 0 ist, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, als Seitenketten aufweist. Darunter sind die Elastomere mit mindestens zwei Bestandteilen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem eine Substituentenkonstante σ einen positiven Wert hat, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem das vorstehende σ einen negativen Wert hat, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, in den Seitenketten bevorzugt.

Die Hammett-Regel ist eine Art Faustregel, d. h. eine aus der Erfahrung gewonnene Regel, und wird von L. P. Hammett 1935 vorgeschlagen, um den Einfluss eines Substituenten auf die Reaktion oder das Gleichgewicht einer organischen Verbindung quantitativ zu diskutieren. Die Substituentenkonstante σ ist eine durch die Art und Stellung eines Substituenten festgelegte Konstante, und es ist bekannt, dass die Tendenz zu $\sigma = 0$ im Fall der Nicht-Substitution, $\sigma < 0$ in Elektronendonorguppen und $\sigma > 0$ in elektronenziehenden Gruppen besteht.

Der unsubstituierte aromatische Ring, für den σ 0 ist und der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist zum Beispiel bevorzugt ein Benzolring.

Beispiele des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Substituenten, für den σ einen positiven Wert hat, schließen ein Halogenatom, wie Fluoratom oder Chloratom, eine Phenylgruppe, Cyanogruppe, Nitrogruppe, Acetylgruppe und Carboxylgruppe ein. Mindestens einer ausgewählt aus diesen ist bevorzugt. Dadurch, dass diese Substituenten vorhanden sind, besteht die Tendenz, dass die π -Elektronendichte in einem aromatischen Ring abnimmt. Die Stellung des Substituenten ist nicht besonders beschränkt. Im Fall von zwei Substituenten können die zwei Substituenten sowohl ein o-, m- als auch p-Substituent sein, und das gleiche gilt auch für den Fall von drei oder mehr Substituenten.

Beispiele des Substituenten, für den σ einen negativen Wert zeigt, schließen einen Alkylrest, eine Methoxygruppe, Phenoxygruppe, Hydroxylgruppe und Aminogruppe ein. Mindestens einer ausgewählt aus diesen ist bevorzugt. Ähnlich zum Fall, in dem σ einen positiven Wert zeigt, ist die Stellung des Substituenten nicht besonders beschränkt.

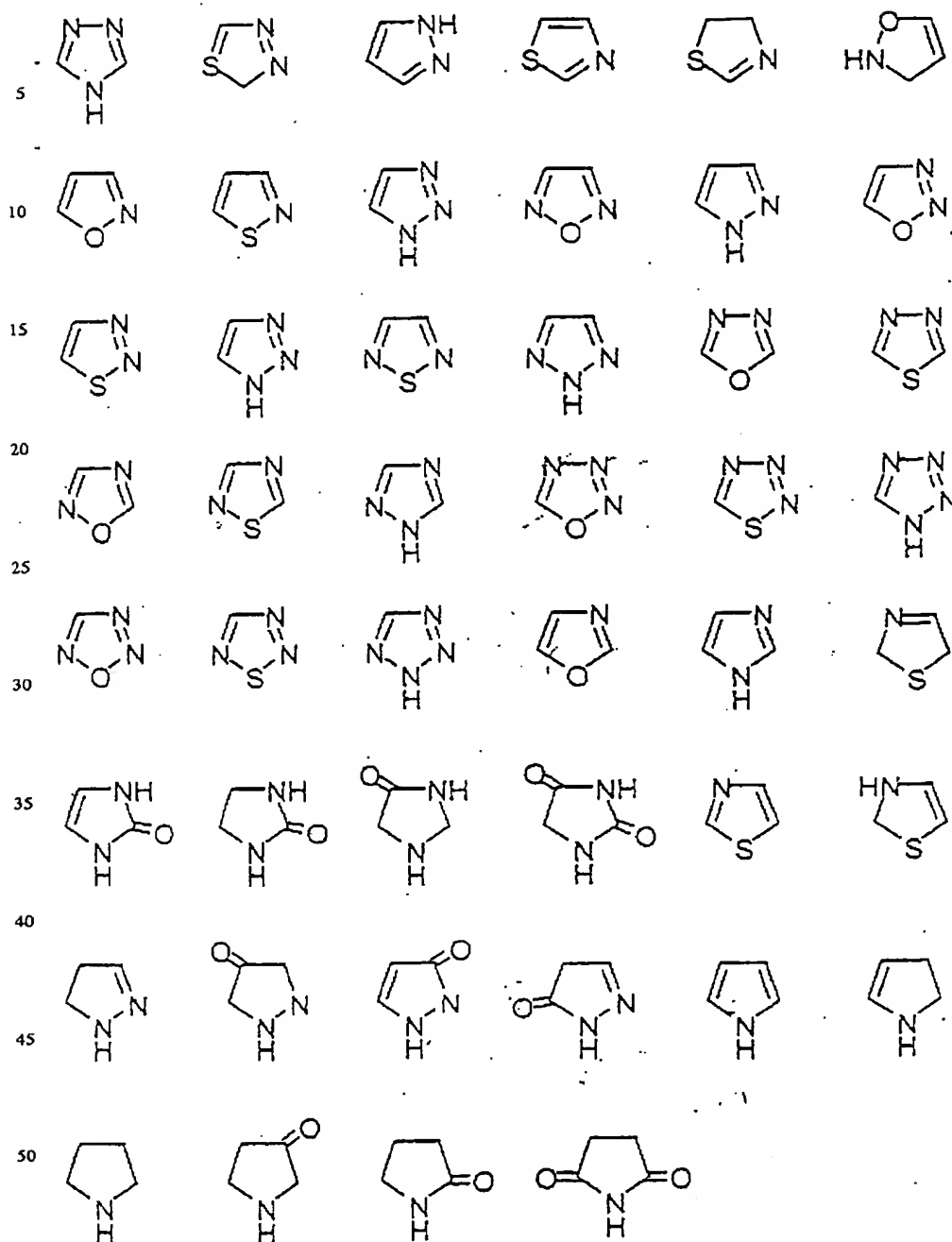
Der Alkylrest ist vorzugsweise eine lineare oder verzweigte Kette mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt eine lineare oder verzweigte Kette mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele des Alkylrests schließen eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Isopropylgruppe, Butylgruppe, Isobutylgruppe, tert-Butylgruppe, n-Hexylgruppe und dgl. ein.

Die Aminogruppe kann eine Aminogruppe mit einem oder zwei Substituenten, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe oder Propylgruppe, sein. Insbesondere schließen bevorzugte Beispiele der substituierten Aminogruppe eine N,N-Dimethylaminogruppe und N,N-Diethylaminogruppe ein.

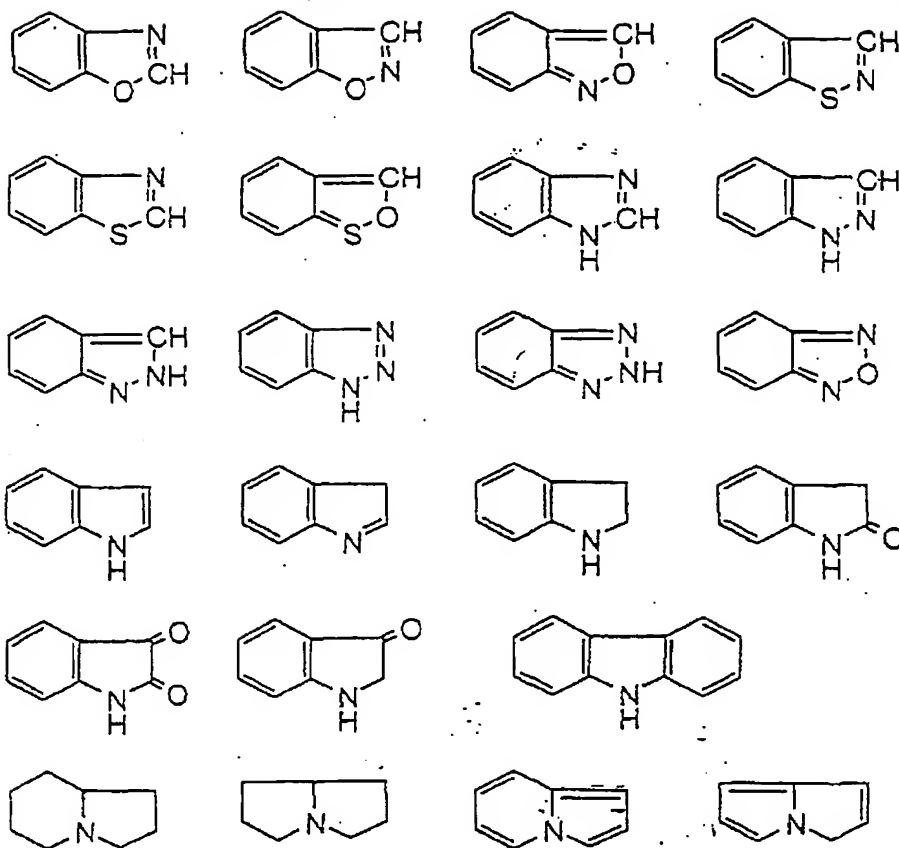
Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) kann einen nicht substituierten aromatischen Ring ($\sigma = 0$) oder den vorstehend erwähnten aromatischen Ring, an den der Substituent mit $\sigma > 0$ oder $\sigma < 0$ gebunden ist, in einer Seitenkette aufweisen.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) kann auch einen stickstoffhaltigen Heterocyclus in einer Seitenkette aufweisen.

Der in der vorliegenden Erfindung verwendete stickstoffhaltige Heterocyclus ist nicht besonders beschränkt, sofern er ein Stickstoffatom als Ringelement aufweist. Der stickstoffhaltige Heterocyclus kann auch ein Sauerstoffatom, Schwefelatom, Phosphoratom oder dgl. als Ringelement aufweisen. Zum Beispiel werden die nachstehend gezeigten fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Heterocyclen, Triazin, Triazolidin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Chinolin, Phenazin und Pteridin vorzugsweise verwendet.



Weiter können die vorstehend erwähnten Heterocyclen, an die ein Benzolring kondensiert ist, oder kondensierte Ringe, in denen die vorstehend erwähnten monocyclischen Heterocyclen kondensiert und aneinander gebunden sind, ebenfalls verwendet werden. Zum Beispiel werden im Folgenden die bevorzugten kondensierten Ringe aufgeführt.



Der vorstehend erwähnte stickstoffhaltige Heterocyclus kann Substituenten enthalten. Beispiele des Substituenten schließen Alkylreste, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe, (Iso)propylgruppe und Hexylgruppe; Alkoxylreste, wie eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe und (Iso)propoxygruppe; Halogenatome, wie ein Fluoratom, Chloratom und Jodatom; eine Cyanogruppe, Aminogruppe, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, eine Carbonyloxygruppe, Ethergruppe, Acylgruppe und Thioethergruppe ein. Jene können in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Die Stellung des Substituenten ist nicht besonders beschränkt, und die Zahl der Substituenten ist ebenfalls nicht besonders beschränkt. Der vorstehende Heterocyclus kann aromatisch oder nicht aromatisch sein, aber wenn der Ring aromatisch ist, kann zusätzliche stärkere Wechselwirkung gezeigt werden, was bevorzugt ist. Ein fünfgliedriger stickstoffhaltiger Heterocyclus ist diesbezüglich besonders ausgezeichnet. Die vorstehend erwähnten Heterocyclen können hydriert oder dehydriert sein.

Der aromatische Ring mit dem vorstehend erwähnten Substituenten ($\sigma > 0$ oder $\sigma < 0$), unsubstituierte aromatische Ring ($\sigma = 0$) oder stickstoffhaltige Heterocyclus (nachstehend werden diese als "Ringstruktur A" bezeichnet) wird in eine Seitenkette des elastomeren Polymers eingeführt, das die Hauptkette des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) bildet.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) kann durch Einführen der Ringstruktur A in eine Seitenkette thermoreversibel vernetzt und dissoziiert werden. Das Elastomer weist Kautschukelastizität auf und weist sehr hohe Zugfestigkeit bei 120°C oder weniger auf. Wenn die Temperatur 120°C übersteigt, tritt Fließfähigkeit auf, was die Durchführung eines erneuten Formens ermöglicht. Weiter ist das Elastomer über 120°C ein Material mit ausgezeichneter Wiederverwendungseigenschaft, das seine physikalischen Eigenschaften auch beibehält, wenn Vernetzung und Dissoziation wiederholt durchgeführt werden.

Die vorliegenden Erfinder nehmen an, dass die Wechselwirkung der π -Elektronen am aromatischen Ring zu diesem Phänomen beiträgt. Mit anderen Worten wird angenommen, dass die elektrische Wechselwirkung von π -Elektronen intermolekular oder intramolekular wirkt, so dass eine Pseudovernetzung bei einer bestimmten Temperatur oder darunter gebildet wird, und wenn die Temperatur durch Erwärmen überschritten wird, bewegen sich die Moleküle aktiv, so dass eine Vernetzung nicht aufrechterhalten werden kann, und als Ergebnis zeigt sich Fließfähigkeit.

Die in der vorliegenden Erfindung bevorzugten Elastomere enthalten mindestens zwei Arten der vorstehend erwähnten Ringstruktur A, und von vorstehendem Standpunkt ist eine Kombination, die die Wechselwirkung zwischen π -Elektronen weiter erhöht, das heißt, eine Kombination eines aromatischen Rings mit einem Substituenten, für den σ einen positiven Wert zeigt, und eines aromatischen Rings mit einem Substituenten, für den σ einen negativen Wert zeigt, bevorzugt. Weiter ist bevorzugt, dass sie einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen positiven Wert zeigt und einen stickstoffhaltigen Heterocyclus in den Seitenketten aufweisen. Durch Kombinieren dieser Seitenketten wirkt eine Wechselwirkung zwischen π -Elektronen komplementär intermolekular oder intramolekular.

Die Ringstruktur A der vorliegenden Erfindung kann direkt an die Hauptkette gebunden sein. Jedoch bindet im Hinblick auf die Synthese die Ringstruktur A vorzugsweise über eine Bindungsgruppe, wie Amidgruppe, Methylengruppe, Ethylengruppe, Carbonyloxygruppe oder Thioethergruppe, die durch Umsetzung einer Verbindung erhalten werden, die einen zu einer kovalenten Bindung mit der Hauptkette fähigen Rest, wie eine Aminogruppe, Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe, Thiolgruppe oder Sulfidgruppe, enthält. Unter diesen sind eine Amidgruppe und Carbonyloxygruppe vom Standpunkt der Bildung einer komplementären Wasserstoffbrückenbindung besonders bevorzugt.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) kann weiter zusätzlich zu der vorstehenden Ringstruktur A einen eine Carbonylgruppe enthaltenden Rest in der gleichen Seitenkette der Ringstruktur A oder in einer anderen Seitenkette aufweisen. Beispiele des eine Carbonylgruppe enthaltenden Rests schließen eine Amid-, Carbonyloxy-, Imid- oder Carboxylgruppe ein. Die zur Einführung eines solchen Rests fähige Verbindung ist nicht besonders beschränkt, und Beispiele davon schließen Carbonsäureverbindungen und ihre Derivate ein.

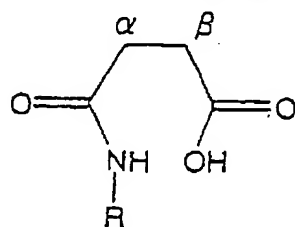
Die Carbonsäureverbindungen schließen organische Säuren mit gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ein. Der Kohlenwasserstoffrest kann jeder einer aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Carbonsäure sein. Beispiele des Carbonsäurederivats schließen Carbonsäureanhydride, Ester, Ketone, Aminosäuren, Amide, Imide und Thiocarbonsäure (eine Mercaptogruppe enthaltende Carbonsäure) ein.

Spezielle Beispiele davon schließen Carbonsäuren oder substituierte Carbonsäuren, wie Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, p-Phenylendiessigsäure, p-Hydroxybenzoesäure, p-Aminobenzoesäure und Mercaptoessigsäure; Säureanhydride, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid; aliphatische Ester, wie Maleat, Malonat, Succinat, Glutarat und Essigsäureethylester; aromatische Ester, wie Phthalat, Isophthalat, Terephthalat, m-Aminobenzoesäureethylester und p-Hydroxybenzoesäuremethylester; Ketone, wie Chinon, Anthrachinon und Naphthochinon; Aminosäuren, wie Glycin, Tricin, Vicin, Alanin, Valin, Leucin, Serin, Threonin, Lysin, Asparbinsäure, Glutaminsäure, Cystein, Methionin, Prolin und N-(p-Aminobenzoyl)- β -alanin; Amide, wie Maleinamid, Maleinamidinsäure (Maleinmonoamid), Bernsteinsäuremonoamid, 5-Hydroxyvaleramid, N-Acetylethanolamin, N,N'-Hexamethylenbis(acetamid), Malonamid, Cycloserin, 4-Acetamidphenol und p-Acetamidobenzoesäure; und Imide, wie Maleinimid und Succinimid, ein.

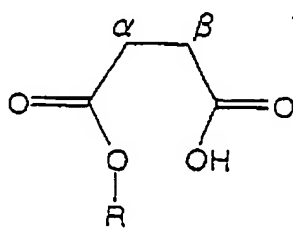
Unter diesen ist der eine Carbonylgruppe enthaltende Rest der vorliegenden Erfindung vorzugsweise von einem cyclischen Säureanhydrid, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid abgeleitet und stärker bevorzugt von Maleinsäureanhydrid abgeleitet.

Die Ringstruktur A der vorliegenden Erfindung kann durch Binden des vorstehend erwähnten cyclischen Säureanhydrids an das elastomere Polymer unter Umsetzen der Ringstruktur mit einer Verbindung mit einem kovalent bindenden Rest und Ringöffnen des cyclischen Säureanhydrids an die gleiche Seitenkette gebunden werden.

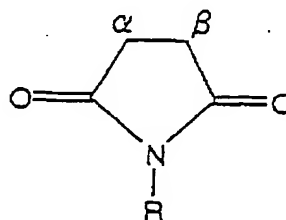
Im Fall des Vorliegens der Ringstruktur in der gleichen Seitenkette weist die Seitenkette vorzugsweise zum Beispiel eine Struktur der folgenden Formel (a), (b) oder (c) auf, wodurch die Wiederverwendungseigenschaft der vorliegenden Erfindung weiter verbessert wird.



(a)



(b)



(c)

In diesen Formeln stellt R die Ringstruktur A dar und die Seitenkette ist in α - oder β -Stellung an die Hauptkette gebunden.

Wenn die Seitenkette des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) die Struktur der vorstehenden Formel (a), (b) oder (c) aufweist, wird angenommen, dass zusätzlich zu der vorstehend erwähnten Wechselwirkung zwischen π -Elektronen eine Carbonylgruppe, Hydroxylgruppe, Iminogruppe, Carboxylgruppe, Amidgruppe oder dgl. eine Wasserstoffbrückenbindung im Molekül oder zwischen den Molekülen bilden kann, wobei die Stärke der Pseudovernetzung weiter erhöht wird. Weiter besteht die Möglichkeit, dass eine Wechselwirkung zwischen den Resten, die Wasserstoffbrücken bilden und π -Elektroen (NH- π , OH- π , CH- π Wechselwirkung) beiträgt, und es wird angenommen, dass als Ergebnis der Kombination von mehreren dieser Wechselwirkungen die Wiederverwendungseigenschaft des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) verbessert ist.

In dem thermoreversibel vernetzbaren Elastomer (8) beträgt der Anteil der Seitenketteneinheit vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-Teile, stärker bevorzugt 0,1 bis 35 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Hauptketteneinheit.

So beträgt, im Fall dass die Hauptketteneinheit zum Beispiel Isoprenkautschuk ist, die Menge des eingebrachten Monomers der Seiteneinheit etwa 0,1 bis 35 mol-%, pro Mol des Isoprenmonomers. Innerhalb dieses Bereichs ist die intermolekulare oder intramolekulare Wechselwirkung zwischen diesen Seitenketten gut und die Zugfestigkeit durch Vernetzung des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) sehr hoch, wobei Kautschukelastizität erhalten wird. Wenn der Anteil der Seitenketteneinheit geringer als 0,1 Gew.-Teil ist, kann die Festigkeit bei Vernetzung nicht ausreichend sein, und wenn er 50 Gew.-Teile übersteigt, kann die Kautschukelastizität beeinträchtigt sein, was nicht bevorzugt ist.

Im Fall eines eine Carbonylgruppe enthaltenden Rests als unabhängige Seitenkette beträgt das Verhältnis derselben zur Seitenkette mit der Ringstruktur A vorzugsweise 1 : 1, insofern als eine komplementäre Wechselwirkung entwickelt werden kann. Weiter liegt die Glasübergangstemperatur des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) vorzugsweise bei 25°C oder darunter, um die gewünschte Kautschukelastizität bei Raumtemperatur zu erhalten.

Ein Verfahren zur Herstellung des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8) der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, und das Elastomer kann mit einem üblichen Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel wird in dem Fall, dass der eine Carbonylgruppe enthaltende Rest und die Ringstruktur (A) in der gleichen Seitenkette vorhanden sind, das Elastomer (8) durch Umsetzung des elastomeren Polymers, das mit dem eine Carbonylgruppe enthaltenden Rest modifiziert ist, mit einer Verbindung mit Ringstruktur A und einem kovalent bindenden Rest im Allgemeinen bei einer Temperatur von etwa Raumtemperatur bis 200°C für 3 bis 5 Stunden erhalten.

Das modifizierte elastomere Polymer wird zum Beispiel durch Rühren eines Dienkautschuks, wie Butadienkautschuk, und Mercaptoessigsäure in Toluol bei Raumtemperatur für 1 Stunde unter Stickstoffatmosphäre, Ausfällen des Reaktionsgemisches in Methanol und Trocknen des Niederschlags unter vermindertem Druck erhalten.

Im Handel erhältliche Produkte können ebenfalls verwendet werden, und Beispiele davon schließen mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Isoprenkautschuke, wie LIR-403, LIR-410 oder LIR-410A (Produkte von Kuraray Co., Ltd.), carboxylmodifizierte Nitrilkautschuke, wie Crynack 110, 221 und 231 (Produkte von Polysar Corporation), carboxylmodifiziertes Polybuten, wie CPIB (ein Produkt von Nisseki Chemical Co., Ltd.) oder HRPB (ein Laborprobenprodukt von Nisseki Chemical Co., Ltd.), Neucurel (ein Produkt von Du Pont - Mitsui Polychemicals Co., Ltd.) und Yukaron (ein Produkt von Mitsubishi Chemical Corporation) ein.

Nachdem zuerst der eine Carbonylgruppe enthaltende Rest und eine Verbindung mit der Ringstruktur A und einer kovalenten Bindungsgruppe verbunden wurden, können sie in die Seitenkette des elastomeren Polymers eingeführt werden.

In dem Fall, dass der eine Carbonylgruppe enthaltende Rest und die Ringstruktur A nicht in der gleichen Seitenkette vorhanden sind und getrennt in eine Seitenkette unabhängig voneinander eingeführt werden, können ein zur Bildung einer Hauptkette des Polymers fähiges Monomer und ein zur Einführung des vorstehenden Rests fähiges copolymerisierbares Monomer copolymerisiert werden, um das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) direkt herzustellen. In einer anderen Ausführungsform wird eine Hauptkette (elastomeres Polymer) zuerst zum Beispiel durch Polymerisation gebildet, und es kann mit einer zur Einführung des vorstehenden Rests fähigen Verbindung pfpfmodifiziert werden.

In jedem Herstellungsverfahren kann durch herkömmliche Analyseverfahren, wie NMR- oder IR-Spektrum, festgestellt werden, ob jeder Rest der Seitenkette des elastomeren Polymers unabhängig gebunden oder ob sie gegenseitig verbunden sind.

Die Kautschukzusammensetzung gemäß dem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird nachstehend erklärt.

Die Kautschukzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält die vorstehend erwähnten thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (8). Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere können in einer Art oder zwei Arten oder mehr enthalten sein.

Die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung kann Zusätze, wie verschiedene Füllstoffe, färbende Materialien, Antialterungsmittel, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Flammverzögerungsmittel und Antistatikmittel, enthalten. Diese Zusätze können im Verlauf der Herstellung des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers oder nach Herstellung des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers zugegeben werden.

Beispiele des Füllstoffs schließen Quarzstaub, gebranntes Siliciumdioxid, ausgefälltes Siliciumdioxid, gemahlenes Siliciumdioxid, geschmolzenes Siliciumdioxid, Diatomeenerde, Eisenoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Bariumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat, Ton, Kaolin und gebrannten Ton ein. Der Füllstoff wird in einer Menge von vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 30 bis 60 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers zugegeben.

Ruß wird ebenfalls vorzugsweise als Füllstoff verwendet und wird geeignet abhängig vom Zweck der Verwendung gewählt. Im Allgemeinen wird Ruß in harten Kohlenstoff und weichen Kohlenstoff, basierend auf der Teilchengröße des Rußes klassifiziert. Weicher Kohlenstoff weist geringe Verstärkungseigenschaft für Kautschuk auf und harter Kohlenstoff weist starke Verstärkungseigenschaft für Kautschuk auf. In der vorliegenden Erfindung ist besonders bevorzugt, harten Kohlenstoff mit starker Verstärkungseigenschaft zu verwenden. Der harte Kohlenstoff wird in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers, verwendet.

Beispiele des färbenden Materials schließen anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Zinkoxid, Ultramarinblau, rotes Eisenoxid, Lithopon, Blei, Cadmium, Eisen, Cobalt, Aluminium, Chloride oder Sulfate, und organische Pigmente, wie Azopigmente oder Kupferphthalocyaninpigment, ein. Das färbende Material wird in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des thermoreversiblen vernetzbaren Elastomers, verwendet.

Beispiele des Antialterungsmittels schließen Verbindungen des gehinderten Phenoltyps und Verbindungen des aliphatisch oder aromatisch gehinderten Amintyps ein. Das Antialterungsmittel wird in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des thermoreversiblen vernetzbaren Elastomers, verwendet.

Beispiele des Antioxidationsmittels schließen Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA) usw. ein. Das Antioxidationsmittel wird in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des thermoreversiblen vernetzbaren Elastomers, verwendet.

Das thermoreversibel vernetzbare Elastomer der vorliegenden Erfindung kann selbstvernetzen, aber Vulkanisationsmittel, Vulkanisationshilfsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und dgl. können zusätzlich in einer Menge verwendet werden, die dem Ziel der vorliegenden Erfindung nicht schadet.

Beispiele des Vulkanisationsmittels schließen Vulkanisationsmittel des Schwefeltyps, wie Schwefelpulver, ausgefällten Schwefel, hoch dispergierbaren Schwefel, oberflächenbehandelten Schwefel, unlöslichen Schwefel, Dimorpholidis-

ulfid und Alkylphenoldisulfid; Vulkanisationsmittel des organischen Peroxydtyps, wie Benzoylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxy)hexan, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di(peroxylbenzoat) und Dicumylperoxid; Vulkanisationsmittel des Phenolharztyps, wie solche vom gemischten Vernetzungstyp, die ein Bromid eines Alkylphenolharzes, einen Halogendonator, wie Zinnchlorid oder Chloropren, und ein Alkylphenolharz enthalten; Zinkmehl, Magnesiumoxid, Bleiglätte, p-Chinondioxim, p-Dibenzoylchinondioxim, Tetrachlor-pbenzochinon, Poly-p-dinitrobenzol und Methylendianilin ein.

Beispiele des Vulkanisationshilfsmittels schließen Fettsäuren, wie Acetylsäure, Propionsäure, Butansäure, Stearinsäure, Acrylsäure und Maleinsäure; und Fettsäurezinksalze, wie Zinkacetylat, Zinkpropionat, Zinkbutanoat, Zinkstearat, Zinkacrylat und Zinkmaleat, ein.

Beispiele des Vulkanisationsbeschleunigers schließen Vulkanisationsbeschleuniger des Thiuramtyps, wie Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und Tetraethylthiuramdisulfid (TETD), Vulkanisationsbeschleuniger des Aldehydammoniaktyps, wie Hexamethylentetramin, Vulkanisationsbeschleuniger des Guanidintyps, wie Diphenylguanidin, Vulkanisationsbeschleuniger des Thiazoltyps, wie Dibenzothiazoldisulfid, und Vulkanisationsbeschleuniger des Sulfenamidtyps, wie Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid, ein. Alkylphenolharze oder halogenierte Produkte davon können ebenfalls verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung kann weiter ein oder mehrere andere Elastomere als das thermoreversible, vernetzbare Elastomer der vorliegenden Erfindung in einer Menge enthalten, die das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt. Das ermöglicht die Einstellung der Festigkeit oder dgl. der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung und verringert auch die Kosten der Ausgangssubstanz.

Das Elastomer, das von dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer der vorliegenden Erfindung verschieden ist, kann unvulkanisiertes Elastomer oder vulkanisiertes Elastomer sein. Beispiele eines solchen Elastomers schließen Elastomere, die eine Ausgangssubstanz des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung sind, ein. Unter diesen ist nicht vulkanisierter Kautschuk bezüglich der Kautschukelastizität, leichten Verarbeitbarkeit, Wiederverwendungseigenschaft oder dgl. der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung bevorzugt.

Insbesondere wird die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung unter Durchführen einer Vernetzung unter Kneten des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung und nicht vulkanisiertem Kautschuk, d. h. unter Durchführen einer sogenannten dynamischen Vernetzung erhalten. Die Kautschukzusammensetzung ist vorzugsweise in einem Zustand, in dem eine vulkanisierte Kautschukphase fein dispergiert ist, so dass mindestens ein Teil davon eine kontinuierliche Phase ist und mindestens ein Teil davon eine diskontinuierliche Phase ist.

Der Gehalt des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung in der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung beträgt vorzugsweise 10 Massen (Gewicht)-% oder mehr, stärker bevorzugt 50 Massen-% oder mehr der gesamten Zusammensetzung. Innerhalb dieses Bereichs weist die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung ausreichend Kautschukelastizität, gute Verarbeitbarkeit und Wiederverwendungseigenschaft auf.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung ist nicht besonders beschränkt, und sie kann in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden. Zum Beispiel kann sie in verschiedenen Anwendungsbereichen für Vulkanisationskautschuke eingesetzt werden, die deren Kautschukelastizität ausnutzen. Wenn die Kautschukzusammensetzung in einem Heißschmelzklebstoff enthalten ist, können Wärmebeständigkeit und Wiederverwendungseigenschaft verbessert werden.

Weiter kann, wenn die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung als Modifikator für Kautschuk, zum Beispiel als Mittel zur Fließverhinderung, in einem Harz oder einem Kautschuk enthalten ist, der Kaltfließen bei Raumtemperatur bewirkt, Fließen bei Extrusion oder Kaltfließen verhindert werden. Wenn weiter Ruß oder dgl. enthalten ist, kann die Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Biegefestigkeit oder dgl. weiter verbessert werden.

Der kautschukgebundene Körper gemäß dem dritten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird nachstehend erklärt.

Der kautschukgebundene Körper gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein kautschukgebundener Körper, umfassend eine Kautschukschicht, die die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung enthält, und eine vulkanisierte Kautschukschicht, die eine vulkanisierte Kautschukzusammensetzung, gebunden an die erste Schicht, enthält. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung vorzugsweise eine thermoreversible, vernetzbare Kautschukzusammensetzung.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendete vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthält einen Kautschuk und ein Vulkanisationsmittel. Wie nachstehend beschrieben wird der kautschukgebundene Körper der vorliegenden Erfindung durch Verkleben der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung und einer vulkanisierten Kautschukzusammensetzung bei hoher Temperatur und hohem Druck (Heißpressen) erhalten. Zum Zeitpunkt des Heißpressens kann der vulkanisierte Kautschuk ein Kautschuk, der bereits vulkanisiert wurde, oder ein nicht vulkanisierter Kautschuk sein.

Der in der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung verwendete Kautschuk kann die gleichen Materialien verwenden, die als elastomere Polymere aufgeführt sind, die als Ausgangssubstanz des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Das verwendete Vulkanisationsmittel ist ein allgemeines Kautschukvulkanisationsmittel. Beispiele davon schließen die in Verbindung mit der Kautschukzusammensetzung aufgeführten Vulkanisationsmittel ein. Unter diesen ist ein Vulkanisationsmittel des Schwefeltyps bevorzugt und wird in einer Menge von zum Beispiel etwa 0,5 bis 4 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks, verwendet.

Das Vulkanisationsmittel des organischen Peroxydtyps wird in einer Menge von zum Beispiel etwa 1 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks, verwendet.

Das Vulkanisationsmittel des Phenolharztyps wird in einer Menge von zum Beispiel etwa 1 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks, verwendet.

Weitere Beispiele des Vulkanisationsmittels, das verwendet werden kann, schließen Zinkweiß (etwa 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks; die Basis ist nachstehend die Gleiche), Magnesiumoxid (etwa 4 Gew.-Teile), Bleiglätte (etwa 10–20 Gew.-Teile), p-Chinondioxim, p-Dibenzoylchinondioxim, Tetrachlor-p-benzochinon, Poly-p-di-

nitrosobenzol (jeweils etwa 2–10 Gew.-Teile) und Methylendianilin (jeweils etwa 0,2–10 Gew.-Teile) ein. Vulkanisationsbeschleuniger und Vulkanisationshilfsmittel, die in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung aufgeführt sind, können ebenfalls verwendet werden.

Die vorstehend erwähnte vulkanisierte Kautschukzusammensetzung kann weiter andere Zusätze, wie Verstärkungsmittel, Antialterungsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, verschiedene Stabilisatoren, Flammverzögerungsmittel, Antistatikmittel, färbende Materialien und Füllstoffe in einer Menge enthalten, die das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

Der erfindungsgemäße kautschukgebundene Körper wird durch Verkleben der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung und der vorstehenden vulkanisierten Kautschukzusammensetzung mit einer Heißpresse erhalten.

Die Bedingungen des Heißpressens sind nicht besonders beschränkt.

Die Temperatur beträgt vorzugsweise 120 bis 250°C, stärker bevorzugt 150 bis 200°C.

Der Druck beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 MPa, stärker bevorzugt 1 bis 10 MPa.

In dem Fall dass eine Kautschukzusammensetzung, die bereits vulkanisiert wurde, als vulkanisierte Kautschukzusammensetzung verwendet wird, wenn die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung und die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung laminiert und heißgepresst werden, schmilzt die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung teilweise, um mit der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung unter Ankerwirkung zu verschmelzen, und gleichzeitig tritt eine Vernetzung zwischen dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer und dem vulkanisierten Kautschuk durch Wanderung des Vulkanisationsmittels auf, das um die Grenzfläche zwischen der Kautschukschicht und der vulkanisierten Kautschukschicht herum verblieb. Durch diese Vernetzung haftet die Kautschukschicht sehr stark an der vulkanisierten Kautschukschicht.

In dem Fall, dass eine Kautschukzusammensetzung, die noch zu vulkanisieren ist, als vulkanisierte Kautschukzusammensetzung verwendet wird, vernetzt, wenn die Kautschukzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und die nicht vulkanisierte Kautschukzusammensetzung laminiert und heißgepresst werden, die nicht vulkanisierte Kautschukzusammensetzung durch das in ihr enthaltene Vulkanisationsmittel und gleichzeitig tritt eine Vernetzung zwischen dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer und dem vulkanisierten Kautschuk durch Wanderung des Vulkanisationsmittels um die Grenzfläche zwischen der Kautschukschicht und der nicht vulkanisierten Kautschukschicht herum auf. Durch diese Vernetzung haftet die Kautschukschicht sehr stark an der nicht vulkanisierten Kautschukschicht.

Beim Verbinden einer die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung enthaltenden Schicht und einer die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthaltenden Schicht ist, wenn die Hauptkette eines Elastomers der die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung enthaltenden Kautschukschicht und die die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthaltende vulkanisierte Kautschukschicht sich wiederholende Einheiten aufweisen, die aus dem gleichen Monomerbestandteil gebildet sind, bevorzugt, dass die Kautschukschicht weiter in starkem Maße mit der vulkanisierten Kautschukschicht verklebt wird. Mit anderen Worten ist bevorzugt, dass die Hauptkette des in der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung enthaltenen Elastomerbestandteils und der in der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung enthaltene Kautschuk sich wiederholende Einheiten aufweisen, die aus mindestens einem identischen Monomerbestandteil gebildet sind. Der Elastomerbestandteil ist mindestens ein Vertreter, ausgewählt aus der Hauptkette des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung und anderen Elastomeren als das thermoreversible, vernetzbare Elastomer der vorliegenden Erfindung. So wird angenommen, dass eine Elastomerhauptkette, die sich wiederholende Einheiten aufweist, die den gleichen Monomerbestandteil umfassen, die Verträglichkeit zwischen den vorstehend erwähnten zwei Schichten erhöht, wobei die Haftfähigkeit an ihrer Grenzfläche verbessert wird.

Die Struktur des erfindungsgemäßen kautschukgebundenen Körpers ist nicht besonders beschränkt, und eine Zweischichtstruktur, umfassend die Kautschukschicht und die vulkanisierte Kautschukschicht, reicht aus. Zum Beispiel kann die Struktur eine Dreischichtstruktur sein, die die Kautschukschicht zwischen zwei vulkanisierten Kautschukschichten umfasst.

Die Form und Größe des erfindungsgemäßen kautschukgebundenen Körpers sind nicht besonders beschränkt, und können gemäß dem Zweck der Verwendung oder dgl. frei festgelegt werden. Zum Beispiel kann die Kautschukschicht ein plattenartiges Material mit einer Dicke von zum Beispiel 0,1 bis 100 mm, 0,1 bis 10 mm oder 0,1 bis 4 mm sein.

Der Zweck der Verwendung des erfindungsgemäßen kautschukgebundenen Körpers ist nicht besonders beschränkt, und verschiedene Kautschukstrukturen können gebildet werden.

In dem erfindungsgemäßen kautschukgebundenen Körper zeigt die Kautschukschicht ausgezeichnete Kautschukeigenschaften, und die Haftung zwischen der Kautschukschicht und der vulkanisierten Kautschukschicht ist bei einer geringeren Temperatur als die Temperatur, bei der sich die Vernetzung des thermoreversiblen vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung löst, stark, und die Festigkeit des kautschukgebundenen Körpers ist vergleichbar mit der Festigkeit von Kautschuk selbst. Andererseits erweicht die Kautschukschicht bei einer höheren Temperatur als der Temperatur, bei der sich die Vernetzung des thermoreversiblen vernetzbaren Elastomers der vorliegenden Erfindung löst. Im Ergebnis kann die Kautschukschicht leicht von der vulkanisierten Kautschukschicht abgelöst werden.

Daher zeigt der erfindungsgemäße kautschukgebundene Körper die gleiche Festigkeit und Wärmebeständigkeit wie Kautschuk selbst, und bei Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur kann die Kautschukschicht leicht von der vulkanisierten Kautschukschicht abgezogen werden. So können zur Wiederverwendung fähige Produkte gebildet werden. Wenn sich zum Beispiel die vulkanisierte Kautschukschicht abträgt oder bei Verwendung bricht, kann eine solche beschädigte vulkanisierte Kautschukschicht von der Kautschukschicht durch Erwärmen abgezogen werden, und eine frische vulkanisierte Kautschukschicht kann unter Druck mit der erfindungsgemäßen Kautschukschicht verklebt werden. In diesem Fall kann auch eine frische erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung an die Kautschukschicht vor Verkleben unter Druck ergänzt werden.

Weiter kann, in dem Fall dass sich die erfindungsgemäße Kautschukschicht abträgt oder bei Verwendung bricht, eine solche beschädigte Kautschukschicht von der vulkanisierten Kautschukschicht durch Erwärmen abgezogen und eine frische erfindungsgemäße Kautschukschicht unter Druck mit der vulkanisierten Kautschukschicht verklebt wird, oder die Kautschukschicht kann unter Erwärmen aufgeweicht und repariert werden.

Die Temperatur, bei der die Kautschukschicht von der vulkanisierten Kautschukschicht im erfindungsgemäßen kautschukgebundenen Körper abgezogen wird, ist nicht beschränkt, wenn es sich um eine Temperatur handelt, bei der die Vernetzung der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung aufgehoben wird, oder die darüber liegt, aber die Temperatur ist vorzugsweise geringer als die Temperatur, bei der sich die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung zersetzt. Auch bei einer höheren Temperatur als der Temperatur, bei der sich die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung zersetzt, kann, wenn die Zeit der Wärmebehandlung kurz ist, die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung gelöst werden, bevor eine wesentliche Verschlechterung der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung auftritt. Ein herkömmliches Verfahren des Wärmeverklebens einer vulkanisierten Kautschukschicht und eine Klebstoffschicht des Heißschmelztyps wurden zum Beispiel in JP-A-10-183082 offenbart.

Jedoch weisen im Allgemeinen die Klebstoffe des Heißschmelztyps, denen lediglich ein thermoplastisches Harz in großer Menge zugemischt wurde, geringe Wärmebeständigkeit und auch schwache Haftfähigkeit an der Grenzfläche auf. So bestand ein Problem, wie Ermüdung. Im Gegensatz dazu weist der erfindungsgemäße kautschukgebundene Körper wie vorstehend erwähnt ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und Haftfähigkeit und nicht die Probleme auf, von denen ein herkömmlicher Klebstoff des Heißschmelztyps betroffen ist.

Die Kautschukstruktur gemäß dem vierten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist eine Kautschukstruktur mit dem kautschukgebundenen Körper in mindestens einem Teil davon. Mit anderen Worten kann die erfindungsgemäße Kautschukstruktur nur aus dem kautschukgebundenen Körper bestehen oder kann einen Verbundstoff aus dem kautschukgebundenen Körper und einem anderen Material, wie Kautschuk, Harz oder Metall, umfassen.

Die Struktur des kautschukgebundenen Körpers der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel kann die Struktur so sein, dass ein abzutragender oder brechender Teil oder dgl. aus einer vulkanisierten Kautschukschicht hergestellt ist, und eine erfindungsgemäße Kautschukschicht so angeordnet ist, dass sie in Kontakt mit dem Teil kommt. In einer anderen Ausführungsform kann die Kautschukstruktur eine Struktur aufweisen, in der das abzureibende oder zu brechende Teil selbst zumindest teilweise aus der erfindungsgemäßen Kautschukschicht hergestellt ist. Insbesondere ist eine Struktur, in der der abzureibende oder zu brechende Teil aus einer vulkanisierten Kautschukschicht hergestellt ist und eine Kautschukschicht mit einer Dicke von etwa 0,1 bis 100 mm, vorzugsweise 0,1 bis 10 mm, stärker bevorzugt 0,1 bis 4 mm, so vorhanden ist, dass sie mit dem Teil in Kontakt kommt, eine bevorzugte Konfiguration.

Die erfindungsgemäße Kautschukstruktur kann wie jedes Kautschukprodukt verwendet werden, in dem ein Kautschuk in zumindest einem Teil davon verwendet wird, in weiten Fachgebieten, wie Kraftfahrzeugen, Flugzeugen oder medizinischer Behandlung.

Insbesondere wird die erfindungsgemäße Kautschukstruktur vorzugsweise für Folgendes verwendet: Kraftfahrzeugteile, wie Lauffläche oder Karkasse von Reifen; Außenteile, wie Kühlergrill, Seitenaufsätze, Verzierungen (Säulen, Heck, Abdeckungen), Aeroteile (Windabweiser, Spoiler), Radabdeckungen, Dichtungsprofile, Abluftstutzen, Luftfänger, Motorhaubenluftstutzen, Lüftungslochteile, Stoßschutzteile (Kotflügel, Seitendichtungsprofile, Dichtungen von Fenstern, Motorhauben und von Türanker), Markierungen; Teile des Türinnenrahmens wie Fensterschachtabdichtung; Lichtern, Scheibenwischern, Glasfassungen und Glasfassungsprofile; Luftschläuche, Kühlerschläuche, Bremsschläuche; mit Schmiermittel in Kontakt stehende Teile wie Kurbelwellendichtungen, Ventilschaftdichtungen, Zylinderkopfdichtung, A/T-Ölkühlerschläuche, Triebwerksöldichtungen, Schläuche oder Öldichtungen für die Servolenkung; mit Treibstoff in Kontakt stehende Teile wie Treibstoffschläuche, Emissionskontrollschläuche, Einlassfüllschläuche oder Diaphragmen; Antivibrationsteile wie Motoraufhängungen oder Pumpenbefestigungen im Tank; Schutzvorrichtungen wie Gleichlaufgelenk-Schutzkappen oder Zahnstangenunterlegungen; Klimaanlageanteile wie Klimaanlage-Schläuche und Klimaanlage-Dichtungen; Riementteile wie Steuerungsriemen oder Riemen für Hilfsmaschinen; und Windschutzscheibenabschlüsse, Vinylplastisolverschlüsse, anaerobe Verschlüsse, Karosserieabdichtungen und Punktschweißabdichtungen.

Die erfindungsgemäße Kautschukstruktur wird auch in Hochdruckschläuchen; Tiefbau- und Baumaterialien, wie Wasserabschirmplatten, Grundisolierungs-Kautschuk-Stützmechanismen, Kautschukverbindungsstücke, Dichtverpackungen oder Kautschukzäune; mit einem Schiff verbundene Produkte, wie aus Kautschuk hergestellte Bojen oder Fender; Antivibrationskautschuke, wie Schalldichtungsmatten, Luftfedern oder Kautschuk zur Dämpfung von Vibrationen; verschiedene Walzen; und verschiedene Platten, wie Kautschukplatten in Parkplätzen, verwendet.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen in Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben, aber die Erfindung sollte nicht auf diese Beispiele beschränkt sein.

Beispiel A

1. Synthese der thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6)

Beispiel 1

Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (1) (Estergeformter Kautschuk)

Styrol-Butadien-Kautschuk (Nipol 1502, ein Produkt von Nippon Zeon Co., Ltd., Styrolgehalt 23%) 300 g (Butadieneinheit 4,3 mol) wurde in Xylol 2,54 l gelöst und Maleinsäureanhydrid 105 g (1,1 mol) und Irganox 1520 (ein Produkt von Ciba-Geigy Japan Limited) 180 g (0,43 mol) zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde 20 Stunden bei 140°C gerührt, um eine Reaktion durchzuführen. Die Reaktionslösung wurde in Acetonitril ausgefällt und der Niederschlag unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein Styrol-Butadien-Kautschuk mit einer darin eingeführten Maleinsäureanhydridgruppe (eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltender SBR) erhalten wurde. Der Anteil der eingeführten Maleinsäure-

reanhydridgruppe in dem erhaltenen eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltenden SBR betrug 3,0 mol-%, bezogen auf die Butadieneinheit.

1,6-Hexandiol 4,3 g wurde zum erhaltenen eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltenden SBR (Modifizierungsverhältnis 3 mol-%) 100 g gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Knetwerk bei 120°C, 60 Upm und 20 Minuten gemischt, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (1) (Estergeformter Kautschuk) erhalten wurde.

Beispiel 2

Synthese des thermoreversibel vernetzbaren Elastomers (2) (Kautschuk mit gebildetem Hemiacetalester)

Isoprenkautschuk (Nipol IR-2200, ein Produkt von Nippon Zeon Co., Ltd.) 260 g (Isopreneinheit 3,8 mol) wurde in Xylol 2,541 g gelöst und Maleinsäureanhydrid 186 g (1,9 mol) und Irganox 1520 162 g (0,38 mol) zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde 20 Stunden bei 140°C gerührt, um die Umsetzung durchzuführen. Die Reaktionslösung wurde in Acetonitril ausgefällt und der Niederschlag unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein Isoprenkautschuk mit einer darin eingeführten Maleinsäureanhydridgruppe (eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltender IR) erhalten wurde. Der Anteil der eingeführten Maleinsäureanhydridgruppe in dem erhaltenen eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltenden IR betrug 3,0 mol-%, bezogen auf die Isopreneinheit.

Der vorstehend erhaltene, eine Maleinsäureanhydridgruppe enthaltende IR wurde mit Methanol in Gegenwart eines Pyridinkatalysators umgesetzt, wobei ein Isoprenkautschuk mit einer darin eingeführten Carboxylgruppe (eine Carboxylgruppe enthaltender IR) erhalten wurde.

1,4-Butandioldivinylether 4,91 g (69,1 mmol) und Irganox 1520 2,77 g (2 Gew.-% der Gesamtmenge) wurden zum erhaltenen, eine Carboxylgruppe enthaltenden IR 134,3 g (69,1 mmol) gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Knetwerk bei 180°C, 60 Upm und 10 Minuten gemischt, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (2) erhalten wurde (Kautschuk mit gebildetem Hemiacetalester).

Beispiel 3

Synthese des thermoreversibel vernetzbaren Elastomers (3) (Kautschuk mit gebildetem Ionen)

Tetramethylhexandiamin 5,94 g wurde zu halogeniertem alkylhaltigem Butylkautschuk (Exxpro 89-1, ein Produkt von Exxon Chemical Japan Ltd., Bromgehalt 1,2 Gew.-%) 459 g (68,94 mmol) gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Knetwerk bei 120°C, 60 Upm und 20 Minuten gemischt, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (3) erhalten wurde (Kautschuk mit gebildetem Ionen).

Beispiel 4

Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (4) (Kautschuk mit gebildetem Urethan)

Isoprenkautschuk (Nipol IR-2200) 200 g wurde in Xylol 2 l gelöst und 4-Mercaptophenol 126 g (1,0 mol) zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde 20 Stunden bei 140°C gerührt, um eine Umsetzung durchzuführen. Die Reaktionslösung wurde in Methanol ausgefällt und der Niederschlag unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein Isoprenkautschuk mit einer darin eingeführten phenolischen Hydroxylgruppe (eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltender IR) erhalten wurde. Der Anteil der eingeführten phenolischen Hydroxylgruppe im erhaltenen, eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden IR betrug 3,0 mol-%, bezogen auf die Isopreneinheit.

Diphenylmethandiisocyanat 5,43 g wurde zum erhaltenen, eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden IR 100 g gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Knetwerk bei 120°C, 60 Upm und 20 Minuten gemischt, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (4) erhalten wurde (Kautschuk mit gebildetem Urethan).

Beispiel 5

Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (5) (Kautschuk mit addiertem Azlacton/Phenol)

Ein eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltender IR wurde mit dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 4 erhalten.

Bisazlactonbutan 6,08 g wurde zum erhaltenen, eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden IR 100 g gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Knetwerk bei 120°C, 60 Upm und 20 Minuten gemischt, wobei ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (5) erhalten wurde (Kautschuk mit addiertem Azlacton/Phenol)

Beispiel 6

Synthese des thermoreversibel vernetzbaren Elastomers (6) (Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer)

Isoprenkautschuk (Nipol IR-2200) 200 g wurde in Chloroform 2 l gelöst und Nitrosylchlorid 65,5 g (1,0 mmol) zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde 20 Stunden bei 0°C gerührt, um eine Reaktion durchzuführen. Die Reaktionslösung wurde in Methanol ausgefällt und der Niederschlag unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein Isoprenkautschuk mit einer darin eingeführten Nitrosogruppe erhalten wurde (Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer). Der Anteil der eingeführten Nitrosogruppe im erhaltenen Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer betrug 4,0 mol-%, bezogen auf die Isopreneinheit.

2. Herstellung von Kautschukzusammensetzungen oder dgl. unter Verwendung der thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (1) bis (6)

Unter Verwendung der nachstehend gezeigten Ausgangssubstanzen in den jeweiligen in Tabellen 1 und 2 gezeigten Gewichtsverhältnissen wurden Kautschukzusammensetzungen der jeweiligen Beispiele und Kautschukzusammensetzungen der jeweiligen Vergleichsbeispiele, die in den Tabellen 1 und 2 gezeigt sind, erhalten.

(1) Elastomer

- (a) vorstehend erhaltener Kautschuk mit gebildetem Ester
- (b) vorstehend erhaltener Kautschuk mit gebildetem Hemiacetalester
- (c) vorstehend erhaltener Kautschuk mit gebildetem Ionen
- (d) vorstehend erhaltener Kautschuk mit gebildetem Urethan
- (e) vorstehend erhaltener Kautschuk mit addiertem Azlacton/Phenol
- (f) vorstehend erhaltener Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer
- (g) SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk): Nipol 1502
- (h) IR (Isoprenkautschuk): Nipol IR-2200
- (i) einen halogenierten Alkylrest enthaltender Butylkautschuk: Exxpro 89-1

(2) Vermischungsmittel

Ruß: Showblack N339 HAF-HS, ein Produkt von Showa Cabot K. K.

Zinkweiß: Ginrei zinc white R, ein Produkt von Toho Zinc Co., Ltd.

Stearinsäure: Perlenförmige Stearinsäure, ein Produkt von NOP Corporation

Schwefel: Ölbehandelter Schwefel, ein Produkt von Karuizawa Seirenscho

Vulkanisationsbeschleuniger (N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid): Sanceler GM-PO, ein Produkt von Sanshin Chemical Co., Ltd.

3. Beurteilung der physikalischen Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften jeder der vorstehend erhaltenen Kautschukzusammensetzungen wurden beurteilt.

(1) Temperatur des Fließbeginns

Durch Erwärmen unter Druck von 10 MPa unter Verwendung eines Fließtesters (Shimadzu CPT-500) wurde die Temperatur, bei der das Fließen in einer Kapillare mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 1 mm beginnt, gemessen.

(2) Zugtest

Die Zugfestigkeit (Bruchfestigkeit, T_B) und Dehnung (Bruchdehnung, E_B) wurden gemäß den Kriterien von JIS K6251 gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung Kautschukelastizität bei Raumtemperatur und Zugfestigkeit und Dehnungswerte ähnlich zu denen herkömmlicher Kautschukzusammensetzungen zeigt, aber die Temperatur des Fließbeginns mit 149–175°C hoch ist, und so die Verarbeitbarkeit und Wiederverwendungseigenschaft ausgezeichnet sind (Beispiele 1 bis 13).

Andererseits besitzen nicht vulkanisierte Kautschukzusammensetzungen (Vergleichsbeispiele 1, 3 und 5) schlechte Zugfestigkeit und zeigen keine Wärmebeständigkeit. Weiter sind die vulkanisierten Kautschukzusammensetzungen (Vergleichsbeispiele 2, 4 und 6) ausgezeichnet in der Zugfestigkeit und Dehnung, verflüssigen sich aber nicht durch Erwärmen, was eine Wiederverwendung unmöglich macht.

Tabelle 1

| | | Vergleichsbeispiel | | | | | | Beispiel | | | |
|--------------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|------|------|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Kautschukzusammensetzung | Elastomer | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | SBR IR Halogenierten Alkylrest enthaltender Butylkautschuk Kautschuk mit gebildetem Ester Kautschuk mit gebildetem Hemiacetalester Kautschuk mit gebildetem Ionen Kautschuk mit gebildetem Urethan Kautschuk mit addiertem Azlacton/Phenol Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer | | | | | | | | | | |
| Vermischungs- mittel | Ruß Zinkweiß Stearinsäure Schwefel Vulkanisationsbeschleuniger | 50 3 1 2,1 1 | 50 3 1 2,1 1 | 50 3 1 2,1 1 | 50 3 1 2,1 1 | | 50 3 1 2,1 1 | 50 3 1 2,1 1 | 50 | | |
| | | | | | | | | | | | |
| Physikalische Eigenschaften | Temperatur des Fließbeginns (°C) | 74 | - | 70 | - | 80 | - | 165 | 173 | 170 | 161 |
| | T _{II} (MPa) | 1,3 | 25,0 | 1,1 | 26,8 | 1,5 | 8,9 | 16,5 | 18,2 | 18,2 | 6,9 |
| | E _{II} (%) | 647 | 380 | 780 | 557 | 650 | 950 | 410 | 395 | 495 | 980 |

Tabelle 2

| | | Beispiel | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|---|-----|-----|---|---|----|----|-----|-----|--|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| Kautschukzusammensetzung | Elastomer | SBR | | | | | | | | | |
| | | IR | | | | | | | | | |
| | | Halogenierten Alkylrest enthaltender Butylkautschuk | | | | | | | | | |
| | | Kautschuk mit gebildetem Ester | | | | | | | | | |
| | | Kautschuk mit gebildetem Hemiacetalester | | | | | | | | | |
| | | Kautschuk mit gebildetem Ionen | | | | | | | | | |
| | | Kautschuk mit gebildetem Urethan | 100 | | | | | | | | |
| Vermischungs- mittel | Kautschuk mit addiertem Azlacton/Phenol | | 100 | | | | | | | | |
| | Kautschuk mit gebildetem Nitrosodimer | | | 100 | | | | | 100 | | |
| | | | | | | | | | | 100 | |
| Physikalische Eigenschaften | | Ruß | | | | | | | | | |
| | | Zinkweiß | | | | | | | | | |
| | | Stearinsäure | | | | | | | | | |
| | | Schwefel | | | | | | | | | |
| | Vulkanisationsbeschleuniger | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | Temperatur des Fließbeginns (°C) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | T ₀ (MPa) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | E ₀ (%) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

1. Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) der vorliegenden Erfindung

Synthesebeispiel 1

5

Synthese von EXA 90-10

3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 7,62 g (0,0906 mol) wurde zu Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer (Exxpro 90-10, ein Produkt von Exxon Chemical Japan Ltd.) 447 g (0,0906 mol zum Brommethylstyrolgerüst) gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 100°C für 10 Minuten gerührt, um ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer zu erhalten. Das Verschwinden des Peaks der Brommethylgruppe um 4,5 ppm wurde durch NMR bestätigt.

10

Synthesebeispiel 2

15

Synthese von EXA 89-1

3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co. Inc.) 6,18 g (0,0736 mol) wurde zu Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer (Exxpro 89-1, ein Produkt von Exxon Chemical Japan Ltd.) 490 g (0,0736 mol zum Brommethylstyrolgerüst) gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 100°C für 10 Minuten gerührt, um ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer zu erhalten. Das Verschwinden des Peaks der Brommethylgruppe um 4,5 ppm wurde durch NMR bestätigt.

20

Synthesebeispiel 3

25

Synthese von BIA

3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 10,77 g (0,128 mol) wurde zu bromiertem Butylkautschuk (Brombutyl X2, ein Produkt von Polysar Corporation) 512 g (0,128 mol bezogen auf Bromatome) gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 100°C für 20 Minuten gerührt, wobei ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer erhalten wurde. Das Verschwinden des Peaks der Brommethylgruppe um 4,3 ppm wurde mit NMR bestätigt.

30

Synthesebeispiel 4

35

Synthese von TEA

Ein Gemisch von Isobutylenoligomer mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden (eine Probe von Kaneka Corporation) 139,22 g (0,05 mol, bezogen auf Hydroxylgruppe) und TDI (ein Produkt von Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) 8,73 g (0,05 mol) wurde unter Erwärmen auf 80°C 8 Stunden gerührt. Die so erhaltene Zusammensetzung wies einen Gehalt an NCO-Gruppen von 1,24 Massen-% (theoretischer Wert 1,42 Massen-%) auf. 3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 4,21 g (0,05 mol) wurde zur Zusammensetzung gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 150°C für 1 Stunde gerührt, wobei ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer erhalten wurde. Es wurde bestätigt, dass das erhaltene thermoreversiblere, vernetzbare Elastomer einen Gehalt an NCO-Gruppen von 0 Massen-% (theoretischer Wert 0 Massen-%) aufwies.

40

45

Synthesebeispiel 5

Synthese von MPA

50

Ein Gemisch von Polypropylenglycol mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden (Excenol 5030, ein Produkt von Asahi Glass Co., Ltd.) 804,8 g (0,4716 mol, bezogen auf Hydroxylgruppe) und MDI (ein Produkt von Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) 117,9 g (0,4716 mol) wurde unter Erwärmen auf 80°C 10 Stunden gerührt. Die so erhaltene Zusammensetzung wies einen Gehalt an NCO-Gruppen von 2,03 Massen-% (theoretischer Wert 2,14 Massen-%) auf. 3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 39,65 g (0,4716 mol) wurde zur Zusammensetzung gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 150°C für 1 Stunde gerührt, wobei ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer erhalten wurde. Es wurde bestätigt, dass das erhaltene thermoreversiblere, vernetzbare Elastomer einen Gehalt an NCO-Gruppen von 0 Massen-% (theoretischer Wert 0 Massen-%) aufwies.

55

60

Synthesebeispiel 6

Synthese von TPA

65

Ein Gemisch von Polypropylenglycol mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden (Excenol 5030) 468,45 g (0,2745 mol, bezogen auf Hydroxylgruppe) und TDI (ein Produkt von Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) 47,81 g (0,2745 mol) wurde unter Erwärmen auf 80°C 6 Stunden gerührt. Die so erhaltene Zusammensetzung wies einen Gehalt

an NCO-Gruppen von 2,00 Massen-% (theoretischer Wert 2,24 Massen-%) auf. 3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 23,08 g (0,2745 mol) wurde zur Zusammensetzung gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 150°C für 1 Stunde gerührt, wobei ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer erhalten wurde. Es wurde bestätigt, dass das erhaltene thermoreversible, vernetzbare Elastomer einen Gehalt an NCO-Gruppen von 0 Massen-% (theoretischer Wert 0 Massen-%) aufwies.

Synthesebeispiel 7

Synthese von MTA

Ein Gemisch von Polytetramethylenglycol mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden (ein Produkt von Kanto Chemical Co., Inc.) 423,82 g (0,4343 mol, bezogen auf Hydroxylgruppe) und MDI (ein Produkt von Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) 108,58 g (0,4343 mol) wurde unter Erwärmen auf 80°C 2 Stunden gerührt. Die so erhaltene Zusammensetzung wies einen Gehalt an NCO-Gruppen von 3,24 Massen-% (theoretischer Wert 3,42 Massen-%) auf. 3-Amino-1,2,4-triazol (ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 36,5 g (0,4343 mol) wurde zur Zusammensetzung gegeben und das erhaltene Gemisch mit einem Druckknetwerk unter Erwärmen auf 150°C 1 Stunde gerührt, wobei ein erfindungsgemäßes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer erhalten wurde. Es wurde bestätigt, dass das thermoreversible, vernetzbare Elastomer einen Gehalt an NCO-Gruppen von 0 Massen-% (theoretischer Wert 0 Massen-%) aufwies.

Synthesebeispiel 8

Synthese von LMT

Flüssiger Isoprenkautschuk (LIR-50, ein Produkt von Kuraray Co., Ltd.) 3,48 g (0,0512 mol, bezogen auf Isopreneinheit) und 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (ein Produkt von Otsuka Chemical Co., Ltd.) 0,63 g (5,57 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (THF) 35 ml gelöst und das erhaltene Gemisch 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde durch NMR bestätigt, dass 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in einer Menge von 3,2 mol-% pro Butadieneinheit des flüssigen Isoprenkautschuks eingeführt war.

Synthesebeispiel 9

Synthese von LPT

Flüssiger Isoprenkautschuk (LIR-50, ein Produkt von Kuraray Co., Ltd.) 5,83 g (0,0857 mol, bezogen auf Isopreneinheit) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (ein Produkt von Otsuka Chemical Co., Ltd.) 1,5 g (8,56 mmol) wurden in THF 50 ml gelöst und das erhaltene Gemisch bei Raumtemperatur 40 Stunden gerührt. Es wurde durch NMR bestätigt, dass 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in einer Menge von 3,6 mol-% pro Butadieneinheit des flüssigen Isoprenkautschuks eingeführt war.

2. Herstellung der Kautschukzusammensetzung

Beispiele 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34 und 36

Unter Verwendung der nachstehend gezeigten Ausgangssubstanzen in den in Tabelle 3 und 4 gezeigten jeweiligen Massenverhältnissen wurde die Kautschukzusammensetzung jedes in den Tabellen 3 und 4 gezeigten Beispiels erhalten.

EXA 90-10: In Synthesebeispiel 1 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

EXA 89-1: In Synthesebeispiel 2 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

BIA: In Synthesebeispiel 3 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

TEA: In Synthesebeispiel 4 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

MPA: In Synthesebeispiel 5 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

TPA: In Synthesebeispiel 6 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

MTA: In Synthesebeispiel 7 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

LMT: In Synthesebeispiel 8 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

LPT: In Synthesebeispiel 9 erhaltenes thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (7)

Aromaöl: Dezorex Nr. 3, ein Produkt von Showa Shell Sekiyu K. K.

Ru8: Showblack N-339, ein Produkt von Showa Cabot K. K.

Siliciumdioxid: Nip Seal AQ, ein Produkt von Nippon Silica Industrial Co., Ltd.

3. Physikalische Eigenschaften des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) und der Kautschukzusammensetzung

Die physikalischen Eigenschaften jedes thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) und jeder vorstehend erhaltenen Kautschukzusammensetzung wurden beurteilt. In den Beispielen 14, 17, 20, 23, 25, 27, 29, 31, 33 und 35 wurde das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) als solches ohne Zugabe eines Zusatzes verwendet. In den Vergleichsbeispielen 7 und 8 wurden folgende BIMS (Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer) jeweils als solche ohne Zugabe eines Zusatzes verwendet.

BIMS1: Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer (Exxpro 90-10)

5

BIMS2: Isobutylen-p-Brommethylstyrol-Copolymer (Exxpro 89-1)

(1) Zugtest

Die Zugfestigkeit (Bruchfestigkeit) und Dehnung (Bruchdehnung) wurden gemäß den Kriterien von JIS K6251 gemessen. 10

(2) Temperatur des Fließbeginns

Unter Erwärmen unter einem Druck von 10 MPa unter Verwendung eines Fließtesters (Shimadzu CFT-500) wurde die Temperatur, bei der das Fließen beginnt, in einer Kapillare mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 1 mm gemessen. 15

(3) Thermoreversible Vernetzbarkeit

Im Falle der Wiederholung eines Verfahrens des Schmelzens der Proben durch Heißpressen bei 190°C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde beobachtet, wieviele Male das Verfahren wiederholt werden konnte, bevor das Erscheinungsbild der Proben beeinträchtigt war. Die thermoreversible Vernetzbarkeit wurde als gut (o) eingestuft, wenn die Anzahl der Wiederholungen 3 oder mehr betrug. 20

Die physikalischen Eigenschaften des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (7) und der Kautschukzusammensetzung sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass das erfindungsgemäße thermoreversible, vernetzbare Elastomer (7) und die erfindungsgemäße, dieses enthaltende Kautschukzusammensetzung reversibel eine Bildung und Dissoziation der vernetzten Struktur durch Temperaturänderung eingehen können, und sie entwickeln ausreichend Kautschukeigenschaften bei niedriger Temperatur und zeigen andererseits ausgezeichnete Fließfähigkeit, wenn sie auf hohe Temperatur erwärmt werden (Beispiele 14 bis 36). 25

Andererseits zeigt sich im Fall, dass kein stickstoffhaltiger Heterocyclus vorhanden ist, der zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen stickstoffhaltigen Heterocyclen fähig ist (Vergleichsbeispiele 7 und 8), thermoreversible Vernetzbarkeit (Thermoplastizität), aber durch das Fehlen ausreichender Vernetzung ist die Festigkeit gering. 30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

| | | Beispiel | | | | | | | | | | Vergleichs- beispiel | |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|-------------------------|--|
| | | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 7 | 8 | |
| Kautschukzu- sammensetzung | BIMS1 | 100 | 100 | 100 | | | | | | | | | |
| | EXA90-10 | | | 100 | | | | | | | | | |
| | BIMS2 | | | | | | | | | | 100 | | |
| | EXA89-1 | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | |
| | Aromaöl | | | | | | | 10 | 10 | 10 | | | |
| | Ruß | | 20 | | | | | | 20 | | | | |
| | Siliciindioxid | | | 20 | | 20 | 20 | | | 20 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Physikalische Eigenschaften | Wärmereversible Vernetzbarkeit | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | Bruchfestigkeit (MPa) | 0,55 | 0,81 | 1,15 | 0,43 | 0,65 | 0,87 | 0,38 | 0,51 | 0,78 | 0,32 | 0,27 | |
| | Bruchdehnung (%) | 700 | 600 | 530 | 400 | 400 | 300 | 400 | 500 | 400 | Kein Bruch | 300 | |
| | Temperatur des Fließbeginns (°C) | 70,5 | 72,3 | 73,3 | 77,4 | 78,6 | 80,2 | 74,6 | 85,5 | 85,9 | 66,5 | 74,3 | |

Tabelle 4

| | | Beispiel | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Kautschuk- zusammensetzung | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 |
| | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| BIA | | | | | | | | | | | | | | | |
| TEA | | | | | | | | | | | | | | | |
| MPA | | | | | | | | | | | | | | | |
| TPA | | | | | | | | | | | | | | | |
| MTA | | | | | | | | | | | | | | | |
| LMT | | | | | | | | | | | | | | | |
| LPT | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ruß | | | 20 | | 20 | | 20 | | -20 | | 20 | | 20 | | 20 |
| Physikalische Eigenschaften | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wärmerversible Vernetzbarkeit | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Bruchfestigkeit (Mpa) | | 0,75 | 1,01 | 0,44 | 0,74 | 0,84 | 1,04 | 0,74 | 0,94 | 1,02 | 1,34 | 0,27 | 0,43 | 0,35 | 0,47 |
| Bruchdehnung (%) | | 700 | 600 | 350 | 250 | 400 | 350 | 400 | 350 | 350 | 400 | 600 | 500 | 600 | 550 |
| Temperatur des Fließbeginns (°C) | | 62,2 | 65,8 | 55,5 | 65,5 | 75,5 | 80,9 | 68,5 | 76,2 | 80,5 | 84,9 | 54,3 | 65,2 | 61,2 | 78,6 |

1. Synthese des erfindungsgemäßen thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8)

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer (8) mit einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ ein positiver Wert ist, und einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ ein negativer Wert ist als Seitenketten, wurde synthetisiert.

Synthesebeispiel 10

Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8a)

N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (ein Produkt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) 0,599 g (4,4 mmol) wurde zu im Handel erhältlichem mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Isoprenkautschuk (Modifizierungsverhältnis 2,7 mol-%, LIR-410A, ein Produkt von Kuraray Co., Ltd.) 17,10 g (8,8 mmol) gegeben und das erhaltene Gemisch bei 130°C 3 Stunden gerührt.

4-Aminobenzonitril (ein Produkt von Tokyo Kogyo Co., Ltd.) 0,52 g (4,4 mmol) wurde zum Reaktionsprodukt gegeben und das erhaltene Gemisch 3 Stunden bei 130°C gerührt. Nach Bestätigen, dass das erhaltene Gemisch homogen geworden war, wurde das erhaltene Gemisch über Nacht stengelassen, wobei ein gelartiges Reaktionsprodukt erhalten wurde. Es wurde durch NMR und IR bestätigt, dass das Reaktionsprodukt ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (8a) mit der nachstehend gezeigten Modellstruktur war.

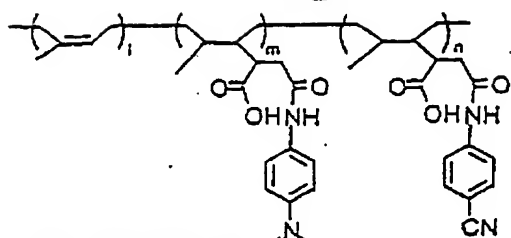
Unter Verwendung der entsprechenden Verbindungen in gleichen Anteilen wurden thermoreversible, vernetzbare Elastomere (8b) bis (8e) mit dem gleichen Verfahren wie vorstehend synthetisiert.

Als Vergleichsverbindung wurde ein thermoplastisches Elastomer (a) durch Umsetzung des vorstehend beschriebenen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Isoprenkautschuks 15,56 g (8,01 mmol) und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin 1,09 g (8,01 mmol) erhalten.

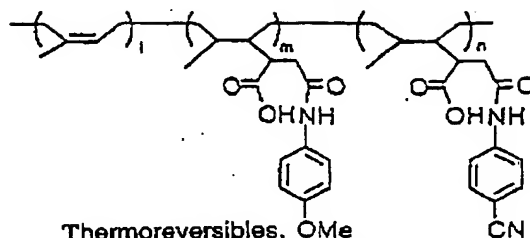
Ein thermoplastisches Elastomer (b) wurde mit dem gleichen Verfahren wie bei dem thermoplastischen Elastomer (a) erhalten, außer dass 4-Aminobenzonitril im gleichen Anteil statt N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin verwendet wurde.

Ein thermoplastisches Elastomer (c) wurde mit dem gleichen Verfahren wie bei dem thermoplastischen Elastomer (a) erhalten, außer dass p-Aminoacetophenon im gleichen Anteil statt N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin verwendet wurde.

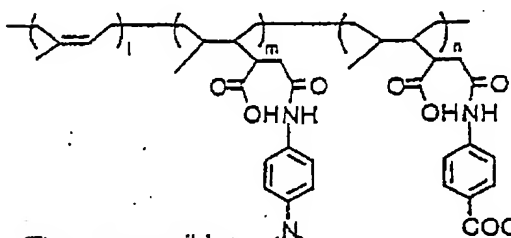
Modellstrukturen der erhaltenen thermoreversibel vernetzbaren Elastomere (8a) bis (8e) und thermoplastischen Elastomere (a) bis (c) sind folgende.



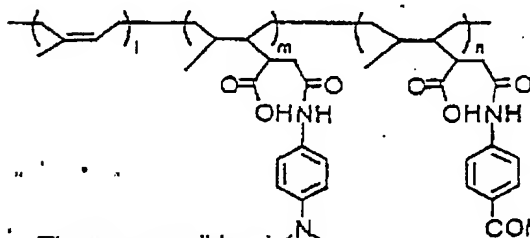
Thermoreversibles,
vernetzbares Elastomer (8a)



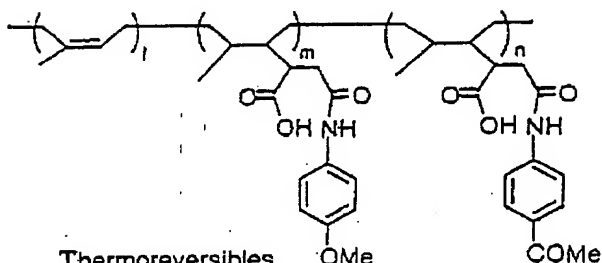
Thermoreversibles, OMe
vernetzbares Elastomer (8b)



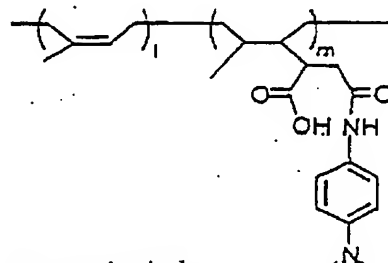
Thermoreversibles,
vernetzbares Elastomer (8c)



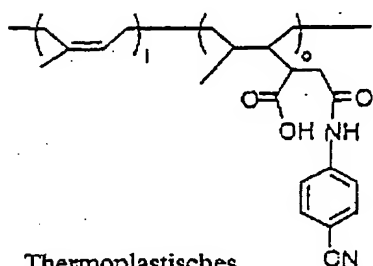
Thermoreversibles,
vernetzbares Elastomer (8d)



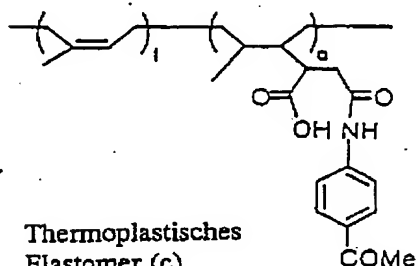
Thermoreversibles,
vernetzbares Elastomer (8e)



Thermoplastisches
Elastomer (a)



Thermoplastisches
Elastomer (b)



Thermoplastisches
Elastomer (c)

In den vorstehenden Strukturformeln ist $l : m : n \approx 97,3 : 1,35 : 1,35$ und $l : o \approx 97,3 : 2,7$.

2. Physikalische Eigenschaften des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8)

Beispiele 37 bis 41

Die erhaltenen thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (8a) bis (8e) wurden einer Messung der JIS Härte A unterzogen und der Zustand bei Erwärmen auf 120°C untersucht. Das Messverfahren der JIS Härte A ist nachstehend erklärt.

Vergleichsbeispiele 9 bis 11

Die JIS Härte A und der Zustand bei Erwärmen auf 120°C wurden bei den thermoplastischen Elastomeren (a) bis (c) mit dem gleichen Verfahren wie in den Beispielen 37 bis 41 untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

JIS-Härte

Die erhaltenen thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (8a) bis (8e) wurden bei 150°C 60 Minuten pressgeformt, um jeweils ebene Plattenproben mit jeweils einer Größe von 1 (Dicke) × 5 (Länge) × 5 (Breite) cm zu erhalten. Drei Platten wurden für jede Probe aufeinander gestapelt und ihre JIS Härte A bei Raumtemperatur gemäß JIS K 6253 gemessen.

Tabelle 5

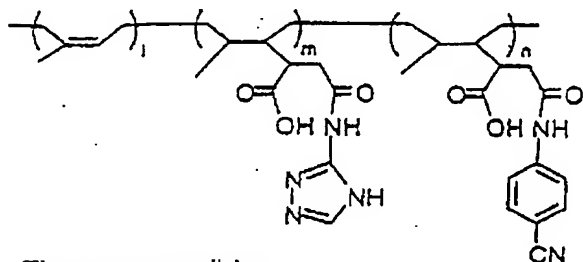
| | Beispiel | | | | | | Vergleichsbeispiel | | |
|--|----------|---------|---------|---------|---------|--|--------------------|---------|---------|
| | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | | 9 | 10 | 11 |
| Wärmeversibel vernetzbares Elastomer Thermoplastisches Elastomer | 8a | 8b | 8c | 8d | 8e | | a | b | c |
| JIS Härte A | 15 | 13 | 12 | 10 | 13 | | Flüssig | Flüssig | Flüssig |
| Zustand bei Erwärmen auf 120°C | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | | Flüssig | Flüssig | Flüssig |

Das thermoplastische Elastomer (8) mit einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, in dem σ ein positiver Wert ist, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus als Seitenketten wurde synthetisiert.

Synthese des thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8f)

5 4-Aminobenzoesäure (ABA, ein Produkt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) 0,766 g (5,585 mmol) wurde zu einem im Handel erhältlichen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Isoprenkautschuk (Modifizierungsverhältnis 2,70 mol-%, LIR-410A, ein Produkt von Kuraray Co., Ltd.) 16,2857 g (8,382 mmol) gegeben und das erhaltene Gemisch unter Erwärmen auf 130°C 2 Stunden gerührt. Nach Bestätigen, dass das Gemisch homogen geworden war, wurde das Gemisch über Nacht stehengelassen, wobei ein gelartiges Reaktionsprodukt erhalten wurde.

10 3-Amino-1,2,4-triazol (ATA, ein Produkt von Nippon Carbide Industries Co., Inc.) 0,2349 g (2,79 mmol) wurde zu dem Reaktionsprodukt gegeben und das erhaltene Gemisch unter Erwärmen auf 160°C 3 Stunden gerührt. Nach Bestätigen, dass das Gemisch gleichmäßig geworden war, wurde das Gemisch über Nacht stehengelassen, wobei ein gelartiges Reaktionsprodukt erhalten wurde. Es wurde durch NMR und IR bestätigt, dass das Reaktionsprodukt ein thermoreversibles, vernetzbares Elastomer (8f) mit folgender Modellstruktur war.



Thermoreversibles,
vernetzbares Elastomer (8f)

30 In der vorstehenden Formel ist $1 : m : n \approx 97,3 : 1,35 : 1,35$.

Die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (8g) bis (8l) wurden mit dem gleichen Verfahren wie vorstehend unter Ändern des Mischungsverhältnisses von 4-Aminobenzoesäure, 3-Amino-1,2,4-triazol, 4-Aminopyridin (4AP, ein Produkt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) und 3-Aminopyridin (3AP, ein Produkt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) synthetisiert. Der Wert von $(m + n)/(1 + m + n)$ in dem thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomer (8f) kann auch auf die thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomere (8f) bis (8l) angewandt werden. Die molaren Mischungsverhältnisse der Ausgangssubstanzen jedes thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomers (8f) bis (8l) sind in Tabelle 6 gezeigt.

Als Vergleichsverbindung wurde ein thermoplastisches Elastomer (d) durch Umsetzung des vorstehend beschriebenen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Isoprenkautschuks 16,28 g (8,379 mmol) und 4-Aminobenzoesäure 1,149 g (8,379 mmol) erhalten.

40 Weiter wurde ein thermoplastisches Elastomer (e) mit dem gleichen Verfahren wie bei dem thermoplastischen Elastomer (d) unter Verwendung von 4-Aminopyridin statt 4-Aminobenzoesäure im gleichen Anteil erhalten.

Beispiele 42 bis 48

45 Die Messung der JIS Härte A und eine Untersuchung des Zustands bei Erwärmen auf 120°C wurde bei den erhaltenen thermoreversiblen, vernetzbaren Elastomeren (8f) bis (8l) vorgenommen. Das Messverfahren der JIS Härte A ist das gleiche wie vorstehend beschrieben.

Vergleichsbeispiele 12 und 13

50 Die Messung der JIS Härte A und eine Untersuchung des Zustands bei Erwärmen auf 120°C wurde bei den erhaltenen thermoplastischen Elastomeren (d) und (e) mit dem gleichen Verfahren wie in den Beispielen 42 bis 48 vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

| | Beispiel | | | | | | | Vergleichsbeispiel | |
|---|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------|
| | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 12 | 13 |
| Wärmeresversibel vernetzbares Elastomer Thermoplastisches Elastomer | 8f | 8g | 8h | 8i | 8j | 8k | 8l | d | e |
| ATA (mol) | 3/1 | 1/2 | 2/3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4AP (mol) | 0 | 0 | 0 | 1/3 | 1/2 | 2/3 | 0 | 0 | 1 |
| ABA (mol) | 2/3 | 1/2 | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 1/3 | 1/2 | 1 | 0 |
| 3AP (mol) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1/2 | 0 | 0 |
| JIS Härte A | 36 | 38 | 43 | 31 | 32 | 32 | 11 | Flüssig | Flüssig |
| Zustand bei Erwärmen auf 120°C | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig | Flüssig |

Wie vorstehend erklärt zeigt das erfindungsgemäße thermoreversible, vernetzbare Elastomer Kautschukelastizität aufgrund der Bildung von Vernetzung bei Raumtemperatur, und Fließfähigkeit durch Dissoziation der Vernetzung bei Er-

wärmen auf eine bestimmte Temperatur oder darüber hinaus und bildet schnell eine vernetzte Struktur im Verlauf des Abkühlens nach seiner Synthese. Eine Dissoziation und Bildung der vernetzten Struktur können wiederholt durchgeführt werden, so dass Wärmeformen und Wiederverwendung einfach sind.

Das thermoreversible, vernetzbare Elastomer kann für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung enthält das erfindungsgemäße thermoreversible, vernetzbare Elastomer. Daher zeigt die Kautschukzusammensetzung die gleichen Eigenschaften wie das thermoreversible, vernetzbare Elastomer und ist daher nützlich.

Der erfindungsgemäße kautschukgebundene Körper zeigt Festigkeit und Wärmebeständigkeit, die mit jenen einer einzelnen Substanz aus gewöhnlichem Kautschuk vergleichbar sind und ermöglicht, die Kautschukschicht von der vulkanisierten Kautschukschicht leicht abziehen. So kann der kautschukgebundene Körper wiederverwendbare Produkte bereitstellen und ist daher nützlich.

Die erfindungsgemäße Kautschukstruktur kann jedes Kautschukprodukt bilden, in dem Kautschuk zumindest teilweise verwendet wird, auf weiten Fachgebieten wie Kraftfahrzeugen, Flugzeugen, medizinische Behandlung und dgl. Insbesondere wird die Kautschukstruktur geeigneterweise in Reifen verwendet, bei denen Wiederverwendungseigenschaft in starkem Maße erforderlich ist.

Patentansprüche

1. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Säureanhydridgruppe und Hydroxylgruppe zur Vernetzung verwendet wird.
2. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einer Vinyl ethergruppe zur Vernetzung verwendet wird.
3. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einem halogenierten Alkylrest und einer tertiären Aminogruppe zur Vernetzung verwendet wird.
4. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe zur Vernetzung verwendet wird.
5. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Reaktion zwischen einer Azlactongruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe zur Vernetzung verwendet wird.
6. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem eine Dimerisierungsreaktion von Nitrosogruppen zur Vernetzung verwendet wird.
7. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, in dem die Wechselwirkung zwischen stickstoffhaltigen Heterocyclen zur Vernetzung verwendet wird.
8. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer, umfassend in seinen Seitenketten mindestens zwei Bestandteile, ausgewählt aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den eine Substituentenkonstante σ der Hammett-Regel einen positiven Wert aufweist, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen negativen Wert aufweist, einem unsubstituierten aromatischen Ring, für den σ 0 ist, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus.
9. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach Anspruch 8, umfassend in den Seitenketten mindestens zwei Bestandteile, ausgewählt aus einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen positiven Wert aufweist, einem aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen negativen Wert aufweist, und einem stickstoffhaltigen Heterocyclus.
10. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach Anspruch 8 oder 9, wobei der Substituent, für den σ einen positiven Wert aufweist, mindestens einer ist, ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Phenylgruppe, Cyanogruppe, Nitrogruppe, Acetylgruppe und Carboxylgruppe.
11. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach einem der Ansprüche 8 bis 10, in dem der Substituent, für den σ einen negativen Wert aufweist, mindestens einer ist, ausgewählt aus einem Alkylrest, einer Methoxygruppe, Phenoxygruppe, Hydroxylgruppe und Aminogruppe.
12. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach einem der Ansprüche 8 bis 11, umfassend in seinen Seitenketten einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen positiven Wert aufweist, und einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ ein negativer Wert ist.
13. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach einem der Ansprüche 8 bis 11, umfassend in Seitenketten einen aromatischen Ring mit einem Substituenten, für den σ einen positiven Wert aufweist, und einen stickstoffhaltigen Heterocyclus.
14. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach einem der Ansprüche 8 bis 13, das weiter einen eine Carbonylgruppe enthaltenden Rest in der Seitenkette umfasst.
15. Thermoreversibel vernetzbares Elastomer nach einem der Ansprüche 1 bis 14, in dem mindestens eine Glasübergangstemperatur nicht mehr als 25°C beträgt.
16. Kautschukzusammensetzung, umfassend mindestens eines der thermoreversibel vernetzbaren Elastomere nach den Ansprüchen 1 bis 15.
17. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 16, die zusätzlich andere Elastomere als die thermoreversibel vernetzbaren Elastomere umfasst.
18. Kautschukgebundener Körper, umfassend eine Schicht, die die Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17 enthält, und eine Schicht, die eine vulkanisierte Kautschukzusammensetzung gebunden an die erste Schicht, enthält.
19. Kautschukgebundener Körper nach Anspruch 18, wobei die Elastomerhauptkette in der die Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17 enthaltenden Schicht und die die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthaltende Schicht sich wiederholende Einheiten gebildet aus mindestens einem identischen Monomerbestandteil aufweisen.
20. Kautschukstruktur, umfassend den kautschukgebundenen Körper nach Anspruch 18 oder 19 in mindestens einem Teil davon.

REVERSIBLE CROSSLINKED POLYMERS, BENZYL CROSSLINKERS AND METHOD

5

FIELD OF THE INVENTION

The invention involves crosslinked polyurethanes and other polymers not conventionally known as polyurethanes, with added urethane crosslinks where the , crosslinkers are based on compounds having one or more benzylic hydroxyl groups, and methods of making the polymers and crosslinkers. The polymers are useful to make fibers, sheets, moldings, coatings and other articles typically produced from polymers.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

Organic polyisocyanates have been used with compounds having active hydrogen groups, such as hydroxyl groups, to produce a wide variety of useful materials such as coatings, hot-melt adhesives, moldings. The materials have been used in injection molding applications and in composite or laminate fabrications. Typical of the art is the patent to Markle et al, US 5,097,010.

Urethane bonds are used ubiquitously in polymer chemistry to produce a wide variety of useful compositions.

The urethane bond is conveniently obtained by the addition reaction of an isocyanate group (either an aliphatic or an aromatic isocyanate) and an aliphatic alcohol or an aromatic (also known as aryl) hydroxyl group (a phenolic group). This reaction is reversible at sufficiently high temperatures as indicated by showing the following reaction as an equilibrium process.